

# FORTSCHRITTE DER PHYSIK

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAGE DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

IN DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK

VON FRIEDRICH MÖGLICH · RUDOLF RITSCHL · ROBERT ROMPE

1. BAND 1953/54

A K A D E M I E · V E R L A G · B E R L I N

Unveränderter Nachdruck

veranstaltet vom

ZENTRAL-ANTIQUARIAT  
DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK  
LEIPZIG

# Neue Wege zur Bahnberechnung der Himmelskörper

Von K. STUMPF

## 1. Das Problem

In demjenigen Teilgebiet der klassischen Astronomie, das sich mit den translatorischen Bewegungen der Himmelskörper unseres Sonnensystems beschäftigt, herrschen drei fundamentale Aufgaben vor: 1. die Bestimmung der Bahnelemente eines Himmelskörpers aus einer hinreichenden Anzahl von beobachteten sphärischen Örtern, 2. die umgekehrte Aufgabe, mit Hilfe der Bahnelemente eine Ephemeride zu berechnen, d. h. für beliebige Zeitpunkte die sphärischen oder räumlichen Örter des Himmelskörpers zu ermitteln und 3. die Berechnung der Störungen, die von den übrigen Körpern des Sonnensystems auf den betrachteten Planeten oder Kometen ausgeübt werden und seine Bahnbewegung beeinflussen. Bei der Lösung der beiden erstgenannten Aufgaben werden diese Störungen, die infolge der besonderen Struktur unseres Sonnensystems meist klein sind, entweder gar nicht oder erst in zweiter Linie berücksichtigt, d. h. man legt einer ersten Bahnbestimmung oder der Berechnung einer vorläufigen Ephemeride die ungestörte Bewegung des betrachteten Körpers zugrunde, die nach den bekannten Keplerschen Gesetzen vor sich geht, und verbessert die erhaltenen Resultate nötigenfalls erst nachträglich durch Anbringen derjenigen Korrekturen, die aus der Wirkung der störenden Kräfte hergeleitet werden.

Alle diese Aufgaben sind seit langer Zeit gelöst. Zu ihrer Bewältigung gibt es verschiedene Methoden, die sich in der Praxis bewährt haben, und es scheint daher, als sei dieses Kapitel der astronomischen Wissenschaft endgültig abgeschlossen und keiner nennenswerten Verbesserung mehr fähig. Das ist auch insofern richtig, als für jeden in der Praxis vorkommenden Fall eine oder mehrere erprobte Lösungsmethoden zur Verfügung stehen. Darüber hinaus zeigt sich aber immer wieder, daß sich diese äußerst vielseitigen und differenzierten Probleme von neuen Gesichtspunkten aus beleuchten lassen, und daß sich dabei neue und ebenso überraschende wie praktisch bedeutsame Perspektiven ergeben, in denen die innere Struktur der hier zugrunde liegenden Bewegungsmechanik deutlicher sichtbar wird, als dies in dem Formalismus der klassischen Methoden der Fall war. Ein Beispiel dafür bilden die jüngst erschienenen Arbeiten von H. BUCERIUS über das „Bahnbestimmungsproblem als Randwertaufgabe“ (1), in denen insbesondere die klassische Bahnbestimmungsmethode von GAUSS-ENCKE mit dem moderneren mathematischen Rüstzeug der Integralgleichungstheorie neu analysiert und namentlich in Hinblick auf die Konvergenz der in ihr verwendeten Näherungsverfahren untersucht wird. Ein anderes Beispiel liefern die neueren Arbeiten des



Verfassers über die Methoden der Ephemeridenrechnung (2—4). Die hier wie dort angeschnittenen Fragenkomplexe sind, da sie der theoretischen Mechanik angehören, auch für den Physiker von Interesse. Das gilt besonders von den BUCERIUSschen Untersuchungen, die auf eine methodische Reform der Newtonschen Mechanik abzielen, etwa in dem Sinne, daß an Stelle der Determinierung eines dynamischen Vorgangs durch Anfangsbedingungen für einen Ausgangszeitpunkt  $t_1$  (Ort und Geschwindigkeit) die Determinierung durch zwei Örter für die Zeiten  $t_1$  und  $t_2$  gesetzt wird. Das hat den Übergang von der klassischen Differentialmechanik zu einer Integralmechanik zur Folge, in der die Differentialgleichungen einer Bewegung durch Integralgleichungen ersetzt werden.

Im Gegensatz zu den Arbeiten von BUCERIUS, die zu tiefgreifenden Formänderungen der Prinzipien der Mechanik führen, sind die Untersuchungen des Verfassers durch gewisse Fragen angeregt worden, die mit der praktischen Ausführung astronomischer Rechnungen zusammenhängen und einige Mängel betreffen, die mehr oder weniger allen klassischen Methoden der Bahnbestimmung der Himmelskörper anhaften. Diese Mängel sind vor allem durch die Verschiedenheit der Bahnformen bedingt, die schon im Problem der ungestörten Bewegung der Himmelskörper auftritt. Die klassischen Methoden der Bahnbestimmung und namentlich der Ephemeridenrechnung erfordern sehr unterschiedliche Rechenvorschriften, je nachdem der Himmelskörper sich auf einer Ellipse, Parabel oder Hyperbel um den Zentralkörper bewegt, von den Sonderfällen der Kreisbewegung und der geradlinigen Bahnen ganz abgesehen. Selbst im Bereich der elliptischen und hyperbolischen Bahnen sieht sich der Rechner noch vor die Notwendigkeit weiterer Fallunterscheidungen gestellt, da bei Annäherung an die parabolische Bahnform, also wenn die Exzentrizität des Kegelschnitt von der Einheit nur wenig abweicht, die sonst gültigen Formeln in der Praxis versagen. Auch wenn wir den singulären Fall der geradlinigen Bahnen (freier Fall eines Himmelskörpers auf die Sonne) ausschließen, sind also nicht weniger als sechs verschiedene Fälle zu unterscheiden: Kreise, Ellipsen mit kleiner Exzentrizität, parabelnahe (langgestreckte) Ellipsen, Parabeln, parabelnahe Hyperbeln und Hyperbeln mit sehr großer Exzentrizität.

Ein weiterer Übelstand ergibt sich bei der Lösung der Aufgabe, eine Planeten- oder Kometenbahn aus drei oder mehr sphärischen Örtern zu bestimmen. Bei den Methoden vom LAPLACESchen Typ ermittelt man zunächst durch eine provisorische Rechnung aus drei zeitlich nicht sehr weit auseinander liegenden Beobachtungen genäherte Werte der rechtwinkligen heliozentrischen Orts- und Geschwindigkeitskoordinaten des Himmelskörpers für den Zeitpunkt der mittleren Beobachtung (die Epoche). Aus diesen lassen sich mit Hilfe des Kraftgesetzes durch Ansatz Taylorscher Reihen die Koordinaten der beiden äußeren Örter berechnen. Diese genäherten Örter werden mit den Beobachtungen verglichen, und aus den Widersprüchen werden Verbesserungen des provisorischen Systems von Anfangsbedingungen hergeleitet. Im allgemeinen, nämlich bei hinreichend kleinen Zwischenzeiten, konvergieren die angesetzten Reihen so rasch, daß man nur die sehr einfach gebaute ersten Glieder zu berechnen braucht. Anders wird es, wenn im Zuge einer Bahnverbesserung auch weitere Beobachtungen des Himmelskörpers i



größeren zeitlichen Abstand von der Epoche zum Vergleich herangezogen werden. Man ist dann gezwungen, entweder höhere Glieder der Taylorschen Reihen mitzunehmen, die mit wachsender Ordnung rasch kompliziert werden, oder aber einen sehr umständlichen und zeitraubenden Umweg zu wählen: man berechnet aus dem provisorischen System der Orts- und Geschwindigkeitskoordinaten der Epoche die Kegelschnittelemente der Bahn und erst mit diesen nach den klassischen Methoden der Ephemeridenrechnung die rechtwinkligen Koordinaten jener entfernten Örter, wobei natürlich wieder die oben erwähnten zahlreichen Fallunterscheidungen bei der Auswahl des Rechenschemas zu beachten sind.

Das praktische Problem, das sich aus den genannten Übelständen zwangsläufig ergibt, ist folgendes: Eine auch für die Praxis des Rechners bequeme Methode zu finden, nach der aus den Orts- und Geschwindigkeitskoordinaten eines beliebigen Bahnpunktes (durch die ja nach dem Determinierungsprinzip der klassischen Mechanik die Bahn völlig bestimmt ist) ohne den lästigen Umweg über die Kegelschnittelemente direkt die Ortskoordinaten, nötigenfalls auch die Geschwindigkeiten, irgendeines anderen von dem ersten durch beliebige Zwischenzeiten getrennten Orts berechnet werden können. Es ist leicht einzusehen, daß eine solche Methode auch das Problem der Ephemeridenrechnung als solches löst, und zwar ohne die Fallunterscheidungen der klassischen Theorie. Denn physikalisch betrachtet hat das Problem folgenden Wortlaut: Ein Körper, der sich an einer bestimmten Stelle des Gravitationsfeldes des Zentralkörpers befindet, startet mit gegebener Geschwindigkeit in eine gegebene Richtung; an welchem Orte wird er sich nach einer bestimmten Zwischenzeit befinden, und welche Geschwindigkeit wird er dort haben? Die Lösung hängt nur von den Anfangsbedingungen ab und enthält wie diese somit die Bahnelemente nur implizit. Das sich hierbei ergebende Formelsystem wird also unterschiedslos auf alle Bahnformen anwendbar sein.

Für den Physiker werden die speziellen Wünsche des rechnenden Astronomen, die durch die Lösung dieser Aufgabe befriedigt werden, nur wenig Interesse haben. Nichtsdestoweniger lassen sich die Grundgedanken, auf denen die neue Theorie aufgebaut ist, in viel umfassenderer Weise verwerten, als es nach dem oben Gesagten unmittelbar erkennbar ist. Es sollen daher im Anschluß an die Beantwortung der oben gestellten Fragen auch die allgemeineren Gesichtspunkte herausgearbeitet werden, die für die theoretische Mechanik von Bedeutung sind. Insbesondere wird sich zeigen, daß die Überlegungen, die für eine Bewegung unter dem Einfluß der Newtonschen Gravitationskraft gültig sind, sich *cum grano salis* auch auf beliebige Zentralkräfte übertragen lassen.

## 2. Die Keplersche Gleichung als Hauptgleichung des Zweikörperproblems

Die Gleichung der ungestörten Bahn eines Himmelskörpers in der Bahnebene um die im Koordinatenursprung fest gedachte Sonne ist die Fokalgleichung eines Kegelschnitts

$$r = \frac{p}{1 + e \cos(v - v_0)}$$

in den Polarkoordinaten  $r, v$ . Der Strahl  $v = v_0 = \text{const}$  ist nach dem Perihel der Bahn gerichtet. Der stets positive Parameter  $p$  der Bahn hängt mit der großen Halbachse  $a$  und der numerischen Exzentrizität  $e$  durch die Beziehung

$$p = a(1 - e^2)$$

zusammen, woraus sich ergibt, daß  $a$  für Hyperbeln ( $e > 1$ ) negativ zu nehmen ist.

In der Ephemeridenrechnung kommt es darauf an, die Koordinaten  $r, v$  des Planetenorts als Funktionen der Zeit  $t$  zu bestimmen. Das vermittelt der Flächensatz

$$r^2 \frac{dv}{dt} = k \sqrt{1+m} \sqrt{p},$$

wobei  $k = 0,0172021$  die Gravitationskonstante,  $m$  die in Einheiten der Sonnenmasse ausgedrückte Planetenmasse bedeutet. Der Wert von  $k$  ergibt sich, wenn als Zeiteinheit der mittlere Sonnentag, als Längeneinheit die mittlere Entfernung der Erde von der Sonne gewählt wird. Im folgenden wollen wir die Masse  $m$  als verschwindend klein annehmen und die Zeiteinheit auf  $1/k = 58,13244$  Tage vergrößern. Dann erhält die Gravitationskonstante den Wert eins, und es ist einfacher

$$r^2 \frac{dv}{dt} = \sqrt{p}.$$

Den Zusammenhang zwischen der „wahren Anomalie“  $v$  und der Zeit liefert dann die Integralbeziehung

$$t - t_0 = \frac{1}{\sqrt{p}} \int_0^v r^2 dv = p^{3/2} \int_0^v \frac{dv}{(1 + e \cos v)^2}. \quad (1)$$

Wir wollen künftig eine solche Beziehung zwischen der Zeit und einer sie vertretenden Hilfsvariablen (Anomalie) als die Hauptgleichung des Problems bezeichnen, weil ihre Lösung  $v = v(t)$  zugleich die Lösung des Problems selbst bedeutet, wenn es zuvor gelungen ist, die Größen  $r, x, \dot{x}, \dots$ , die die Bewegung beschreiben, als Funktionen von  $v$  zu bestimmen. Eine direkte Auswertung des Integrals (1) gelingt nur in zwei Fällen. Für die Kreisbahn ( $e = 0, p = a$ ) ergibt sich

$$v - v_0 = \frac{t - t_0}{a^{3/2}}, \quad (2)$$

während man für die Bewegung in der Parabel ( $e = 1, p = 2q$ )  $v$  als Lösung der kubischen Gleichung

$$\operatorname{tg} \frac{v}{2} + \frac{1}{3} \operatorname{tg}^3 \frac{v}{2} = \frac{t - t_0}{\sqrt{2} q^3} \quad (3)$$

erhält, wo  $q$  den Perihelabstand des Himmelskörpers bedeutet. In den übrigen Fällen:

$$0 < e < 1 \text{ (Ellipsen); } e > 1 \text{ (Hyperbeln)}$$



gelingt die Integration erst durch Einführung einer anderen Variablen anstatt  $v$ . Im Falle der Ellipse führt man die „exzentrische Anomalie“  $E$  durch die Substitution

$$\operatorname{tg} \frac{v}{2} = \sqrt{\frac{1+e}{1-e}} \operatorname{tg} \frac{E}{2} \quad (4)$$

ein und erhält dann als Hauptgleichung zur Bestimmung von  $E(t)$  die transzendente „Keplersche Gleichung“

$$E - e \sin E = \frac{t - t_0}{|a|^{3/4}}, \quad (5)$$

während man für  $r$ ,  $x = r \cos v$ ,  $y = r \sin v$  die einfachen und geschlossenen Ausdrücke

$$r = a(1 - e \cos E); \quad x = a(\cos E - e); \quad y = a\sqrt{1 - e^2} \sin E \quad (6)$$

bekommt. Für Hyperbeln wird  $E$  imaginär, wie (4) zeigt. Man führt dann an Stelle von  $E$  die reelle Hilfsgröße  $H$  durch die Substitution

$$\operatorname{tg} \frac{v}{2} = \sqrt{\frac{e+1}{e-1}} \operatorname{tg} \frac{H}{2} \quad (7)$$

ein und erhält die Hauptgleichung in der Gestalt

$$e \operatorname{tg} H - \lg \operatorname{tg} \left( \frac{\pi}{2} + \frac{H}{2} \right) = \frac{t - t_0}{|a|^{3/4}}, \quad (8)$$

während sich die Koordinaten nach den (6) äquivalenten Formeln

$$r = |a| (e \sec H - 1); \quad x = |a| (e - \sec H); \quad y = |a| \sqrt{e^2 - 1} \operatorname{tg} H \quad (9)$$

berechnen lassen.

Diese wohlbekannten Formeln wurden hier noch einmal kurz zusammengestellt, um zu zeigen, daß jeder Bahntyp ein besonderes Rechenverfahren erfordert. Zudem erkennt man, daß für den Parabelfall  $e = 1$  die Anomalien  $E$  bzw.  $H$  konstant  $= 0$  werden. Bei Annäherung an diesen Fall gehen also die Hauptgleichungen (5) und (8) in die triviale Form  $0 = 0$  über, woraus folgt, daß bei wenig von eins verschiedenen Exzentrizitäten die Hauptgleichung sowohl für Ellipsen als auch für Hyperbeln praktisch unbrauchbar wird. Es mußten also für diese Fälle besondere Rechenverfahren erfunden werden. So wird für parabelnahe Ellipsen die Keplersche Gleichung so umgeformt, daß sie eine der kubischen Gleichung (3) ähnliche Gestalt erhält. Die von GAUSS stammende Methode dieser Art ist ein Meisterwerk praktischer Mathematik und wird mit kleinen Abänderungen noch heute bei der Ephemeridenberechnung langperiodischer, in langgestreckten Ellipsen laufender Kometen benutzt. Ihre geistvolle Eleganz kann aber nicht über die Tatsache hinwegtäuschen, daß sie die mathematisch wie vom Standpunkte des praktischen Rechners so unbefriedigende Aufspaltung des Gesamtproblems in grundverschieden zu behandelnde Sonderfälle nur noch unterstreicht.

Hieraus muß die Lehre gezogen werden, daß die exzentrische Anomalie als Hilfsvariable, trotz ihrer großen Vorteile bei der Berechnung schwach exzentrischer Ellipsenbahnen, für eine generelle Lösung des Zweikörperproblems gänzlich ungeeignet ist. Auch die wahre Anomalie, die für alle Bahnformen reell bleibt, ist in diesem Sinne nicht verwendbar, da ihre Beziehung zur Zeit sich nicht in die Form eines geschlossenen Ausdrucks bringen läßt, wie dies bei  $E$  oder  $H$  durch die Gleichungen (5) bzw. (8) geschieht. Wir werden also nach einer „Anomalie“ zu suchen haben, die die Vorteile der exzentrischen und wahren Anomalie miteinander vereinigt, ohne deren Unzulänglichkeiten zu besitzen.

### 3. Lokale Bahnelemente und Invarianten

Ehe wir die eben angedeutete Aufgabe zu lösen versuchen, ist es nötig, noch einige Überlegungen anzustellen, die mit der anderen Aufgabe zusammenhängen, die wir uns in Abschnitt 1 gestellt hatten: den Übergang von Ort und Geschwindigkeit eines Himmelskörpers zur Epoche  $t_0$  auf die entsprechenden Größen zu einer anderen Zeit  $t$  zu vollziehen, ohne die schlecht konvergierenden Taylorsche Reihen zu benutzen und ohne den lästigen Umweg über die Berechnung der Kegelschnitselemente zu machen. Wir werden finden, daß beide Aufgaben in engem Zusammenhang stehen und eine gemeinsame Lösung haben.

Durch die Anfangsbedingungen des Wurfproblems, d. h. durch Orts- und Geschwindigkeitsvektor des bewegten Himmelskörpers in bezug auf die ruhende Sonne bzw. durch die sechs rechtwinkligen Koordinaten  $x, y, z$ ;  $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$  dieser beiden Vektoren ( $\mathbf{p}; \dot{\mathbf{p}}$ ) ist die Bahn des Körpers ebenso vollständig bestimmt wie durch die sechs klassischen Kegelschnitselemente, die sich aus ihnen nach einem wohlbekannten Algorithmus berechnen lassen. Dem System der sechs konstanten Bahnelemente ist also das System dieser sechs Koordinaten äquivalent, obwohl deren numerische Werte sich von Zeit zu Zeit bzw. von Ort zu Ort ändern. System und Bahnort sind einander eindeutig zugeordnet, so daß es gerechtfertigt ist, die Koordinaten von  $\mathbf{p}$  und  $\dot{\mathbf{p}}$  als „lokale Elemente“ zu bezeichnen. Der Zusammenhang zwischen ihnen und der Zeit ist dagegen nicht immer umkehrbar eindeutig, da ja bei elliptischer Bahnform zu den Zeiten  $t$  und  $t + nT$  ( $n$  ganzzahlig,  $T$  = Umlaufszeit) gleiche lokale Elemente gehören.

Die beiden Vektoren  $\mathbf{p}$  und  $\dot{\mathbf{p}}$  bilden ein Dreieck, dessen geometrische Gestalt durch drei unabhängige Größen, etwa die beiden Vektorbeträge  $r = |\mathbf{p}|$ ,  $V = |\dot{\mathbf{p}}|$  und den von den Vektoren eingeschlossenen Winkel  $\delta$ , bestimmt ist. Wir schließen dabei den Fall der geradlinigen Bahn, in dem  $\mathbf{p}$  und  $\dot{\mathbf{p}}$  kollinear sind, aus. Die sechs lokalen Elemente lassen sich also stets durch drei gegen Koordinatentransformation invariante Größen und durch drei weitere ersetzen, die zur Verankerung des Vektorendreiecks in einem beliebig wählbaren Koordinatensystem dienen. Das ist auch bei den klassischen Bahnelementen so: drei Elemente ( $a, e$  und die auf das Bahnperihel bezogene Anomalie) sind von der speziellen Wahl des Koordinatensystems unabhängig, während die übrigen drei, die Neigung  $i$  und die Knotenlänge  $\Omega$  der Bahnebene, sowie der Winkelabstand  $\tilde{\omega}$  des Perihels vom aufsteigenden Knoten,



die Orientierung der Bahn im Raum bestimmen und daher je nach Vorgabe des Koordinatensystems verschiedene numerische Werte annehmen.

Mit Hilfe der lokalen Elemente kann man die drei invarianten Bahngrößen irgendwie aus den drei Skalarprodukten aufbauen, die sich aus den Vektoren  $\mathbf{p}$  und  $\dot{\mathbf{p}}$  bilden lassen, nämlich aus

$$(\mathbf{p}\mathbf{p}) = r^2 = x^2 + y^2 + z^2; \quad (\mathbf{p}\dot{\mathbf{p}}) = r\dot{r} = r V \cos \delta = x\dot{x} + y\dot{y} + z\dot{z};$$

$$(\dot{\mathbf{p}}\dot{\mathbf{p}}) = V^2 = \dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2,$$

die wir als die „fundamentalen lokalen Invarianten“ des Problems bezeichnen wollen. Im Zweikörperproblem haben, wie zuerst von CHARLIER (5) bemerkt worden ist, die speziellen lokalen Invarianten

$$\begin{aligned} \mu &= (\mathbf{p}\mathbf{p})^{-\frac{3}{2}} = \frac{1}{r^3} \\ \sigma &= \frac{(\mathbf{p}\dot{\mathbf{p}})}{(\mathbf{p}\mathbf{p})} = \frac{x\dot{x} + y\dot{y} + z\dot{z}}{r^2} \\ \omega &= \frac{(\dot{\mathbf{p}}\dot{\mathbf{p}})}{(\mathbf{p}\mathbf{p})} = \frac{\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2}{r^2} \end{aligned} \quad (10)$$

eine besondere Bedeutung. Aus ihnen lassen sich die drei weiteren Invarianten

$$\varepsilon = \omega - \mu; \quad \varrho = 2\mu - \omega; \quad \vartheta = \omega - \sigma^2 \quad (10a)$$

bilden, die, wie gezeigt werden soll, in der Theorie der Bewegung ebenfalls eine bedeutsame Rolle spielen. Je drei der sechs Invarianten (10, 10a) bilden ein abgeschlossenes System, das die Bewegung des Himmelskörpers, abgesehen von ihrer räumlichen Orientierung, vollständig zu beschreiben gestattet. Das soll, weil für das Verständnis unserer weiteren Überlegungen nützlich, im folgenden Abschnitt in extenso gezeigt werden.

#### 4. Integration der Bewegungsgleichungen mit Hilfe der lokalen Invarianten

Mit Hilfe der Bewegungsgleichungen

$$\ddot{\mathbf{p}} = -\mu \mathbf{p}, \quad (11)$$

$$\text{in Koordinaten: } \ddot{x} = -\mu x, \quad \ddot{y} = -\mu y, \quad \ddot{z} = -\mu z,$$

lassen sich die zeitlichen Ableitungen der lokalen Invarianten bilden, wenn man von den Ausdrücken (10, 10a) ausgeht und beim Differenzieren auftretende zweite Ableitungen durch (11) eliminiert. Man erhält

$$\begin{aligned} \dot{\mu} &= -3\mu\sigma & \dot{\varepsilon} &= \sigma(\mu - 2\omega) \\ \dot{\sigma} &= \omega - \mu - 2\sigma^2 & \dot{\varrho} &= -2\varrho\sigma \\ \dot{\omega} &= -2\sigma(\omega + \mu) & \dot{\vartheta} &= -4\vartheta\sigma. \end{aligned} \quad (12)$$

Betrachten wir  $\varrho$ ,  $\mu$ ,  $\vartheta$  als ein vollständiges Invariantensystem und bedenken, daß

$$\sigma^2 = \omega - \vartheta = 2\mu - \varrho - \vartheta, \quad (13)$$

so ergibt sich das symmetrisch gebaute System von drei simultanen Differentialgleichungen erster Ordnung

$$\begin{aligned} \dot{\varrho} &= \mp 2\varrho \sqrt{2\mu - \varrho - \vartheta} \\ \dot{\mu} &= \mp 3\mu \sqrt{2\mu - \varrho - \vartheta} \\ \dot{\vartheta} &= \mp 4\mu \sqrt{2\mu - \varrho - \vartheta}, \end{aligned} \quad (14)$$

aus dem man zunächst

$$\frac{\dot{\varrho}}{\varrho} = \frac{2}{3} \frac{\dot{\mu}}{\mu}, \quad \frac{\dot{\vartheta}}{\vartheta} = \frac{4}{3} \frac{\dot{\mu}}{\mu}$$

und hieraus durch Integration, mit  $\alpha$  und  $\beta$  als Konstanten,

$$\left. \begin{aligned} \lg \varrho &= \frac{2}{3} \lg \mu + \lg \alpha; \quad \lg \vartheta = \frac{4}{3} \lg \mu + \lg \beta \\ \varrho &= \alpha \mu^{\frac{2}{3}} = \frac{\alpha}{r^2}; \quad \vartheta = \beta \mu^{\frac{4}{3}} = \frac{\beta}{r^4} \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

ableitet. Zieht man noch die aus der klassischen Mechanik bekannten Formeln

$$V^2 = \frac{2}{r} - \frac{1}{a} \quad (\text{Energiesatz})$$

$$r V \sin \delta = r^2 \dot{\vartheta} = \sqrt{p} \quad (\text{Flächensatz})$$

zum Vergleich heran, so ergibt sich

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= r^2 \varrho = r^2 (2\mu - \omega) = \frac{2}{r} - V^2 = \frac{1}{a} \\ \beta &= r^4 \vartheta = r^4 (\omega - \sigma^2) = (r V \sin \delta)^2 = p. \end{aligned} \right\} \quad (15a)$$

Das dritte Integral wird aus der mittleren Gleichung (14) hergeleitet, die man auch in der Form  $\dot{r} = r\sigma$  schreiben kann. Aus

$$\dot{r} = \pm r \sqrt{2\mu - \varrho - \vartheta} = \pm \sqrt{\frac{2}{r} - \frac{1}{a} - \frac{p}{r^2}} \quad (16)$$

folgt dann die Hauptgleichung in der Form

$$t - t_0 = \int_{r_0}^r \frac{r \, dr}{\sqrt{2r - \frac{r^2}{a} - p}},$$



die für  $a > 0$  und für  $t_0 = T = \text{Zeit des Periheldurchgangs}$  in bekannter Weise durch die Substitution

$$r = a(1 - e \cos E), \quad dr = ae \sin E dE$$

nach Ausführung des Integrals in die Keplersche Gleichung (5) übergeht. Die geometrische Bedeutung der lokalen Invarianten wird besonders klar, wenn man die Formeln der klassischen Theorie durch sie ausdrückt. So findet man leicht

$$\left. \begin{aligned} e \cos E &= \frac{\varepsilon}{\mu} & e \cos v &= \frac{\vartheta}{\mu} - 1 \\ e \sin E &= \frac{\sigma \sqrt{\varrho}}{\mu} & e \sin v &= \frac{\sigma \sqrt{\vartheta}}{\mu} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

und die bemerkenswerten Beziehungen

$$\dot{E} = \sqrt{\varrho} \quad \dot{v} = \sqrt{\vartheta}. \quad (18)$$

Aus  $\varrho = \frac{1}{a r^2}$  liest man ab, daß das Vorzeichen von  $\varrho$  über die Bahnform entscheidet. Für Parabeln ( $a = \infty$ ) wird  $\varrho = 0$ , für Ellipsen ( $a > 0$ ) ist  $\varrho$  positiv, für Hyperbeln negativ. Daher werden alle Ausdrücke, in denen  $\sqrt{\varrho}$  vorkommt, im Hyperbelfall imaginär, so die exzentrische Anomalie  $E$ , die „mittlere Bewegung“  $n = a^{-\frac{3}{2}} = \frac{\varrho \sqrt{\varrho}}{\mu}$  und die „mittlere Anomalie“  $M = n(t - T)$ .

Aus  $p = a(1 - e^2)$  folgt

$$e^2 = 1 - \frac{p}{a} = 1 - \frac{\varrho \vartheta}{\mu^2} = 1 - \frac{(\mu - \varepsilon)(\mu + \varepsilon - \sigma^2)}{\mu^2} = \frac{\varepsilon^2 + \varrho \sigma^2}{\mu^2},$$

woraus man erkennt, daß für Kreisbahnen ( $e = 0, \varrho > 0$ ) identisch  $\varepsilon = \sigma = 0$  ist. Im Perihel und Aphel der Bahn ist  $\dot{r} = r\sigma = 0$ , also auch  $\sigma = 0$ , während (im elliptischen Fall) an den Endpunkten der kleinen Achse  $\varepsilon = 0$  wird, da dort  $\cos E = 0$  ist.

Die Ableitung der drei nichtinvarianten Lageintegrale wird gewöhnlich in einer Form durchgeführt, in der die Symmetrie der geometrischen Zusammenhänge nur unvollständig zum Ausdruck kommt. Die Betrachtungen dieses Abschnitts mögen daher durch die Angabe eines Formelsystems ergänzt werden, nach dem die Lagekoordinaten des Vektorendreiecks in bezug auf ein beliebig gegebenes Koordinatensystem in völlig symmetrischer Form aus den lokalen Elementen und Invarianten berechnet werden können. Diese in der astronomischen Praxis bisher ungebräuchlichen Formeln haben gegenüber den sonst üblichen nicht unbeträchtliche Vorteile, da sie die bei kleinen Bahnneigungen und Exzentrizitäten auftretenden Schwierigkeiten auf ein Mindestmaß zurückführen. Sie beruhen auf dem aus der analytischen Geometrie des Raumes bekannten Verfahren, ein rechtwinkliges Koordinatensystem durch eine einzige Drehung in ein anderes überzuführen.

Bezeichnen die Einheitsvektoren ( $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ ) die Achsenrichtungen des gewählten Koordinatensystems (etwa des Äquatorsystems mit dem Frühlingspunkt als

$\mathfrak{x}$ -Richtung) und die Einheitsvektoren ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) ein mit dem Vektorendreieck  $\mathfrak{p}$ ,  $\dot{\mathfrak{p}}$  fest verbundenes System ( $\alpha$  = Richtung von  $\mathfrak{p}$ ,  $\beta$  = dazu senkrechte Richtung in der Bahnebene und im Sinne der Planetenbewegung,  $\gamma$  = Richtung der Normale der Bahnebene), so ergeben sich als die neun Richtungs-cosinus des zweiten Systems in bezug auf das erste die folgenden Werte:

$$\begin{aligned}
 \alpha_1 &= (\alpha \mathfrak{x}) = \frac{x}{r} = \cos u \cos \Omega - \sin u \sin \Omega \cos i \\
 \beta_1 &= (\alpha \mathfrak{y}) = \frac{y}{r} = \cos u \sin \Omega + \sin u \cos \Omega \cos i \\
 \gamma_1 &= (\alpha \mathfrak{z}) = \frac{z}{r} = \sin u \sin i \\
 \alpha_2 &= (\beta \mathfrak{x}) = \frac{\dot{x} - x\sigma}{r \sqrt{\vartheta}} = -(\sin u \cos \Omega + \cos u \sin \Omega \cos i) \\
 \beta_2 &= (\beta \mathfrak{y}) = \frac{\dot{y} - y\sigma}{r \sqrt{\vartheta}} = -(\sin u \sin \Omega - \cos u \cos \Omega \cos i) \\
 \gamma_2 &= (\beta \mathfrak{z}) = \frac{\dot{z} - z\sigma}{r \sqrt{\vartheta}} = \cos u \sin i \\
 \alpha_3 &= (\gamma \mathfrak{x}) = \frac{y\dot{z} - z\dot{y}}{r^2 \sqrt{\vartheta}} = \sin \Omega \sin i \\
 \beta_3 &= (\gamma \mathfrak{y}) = \frac{z\dot{x} - x\dot{z}}{r^2 \sqrt{\vartheta}} = -\cos \Omega \sin i \\
 \gamma_3 &= (\gamma \mathfrak{z}) = \frac{x\dot{y} - y\dot{x}}{r^2 \sqrt{\vartheta}} = \cos i,
 \end{aligned} \tag{19}$$

wenn mit  $u = \tilde{\omega} + v$  das „Argument der Breite“, d. h. der Winkelabstand des Planeten vom aufsteigenden Knoten der Bahn bezeichnet wird.

Die Drehung, durch die beide Systeme ineinander übergeführt werden, sei durch die Richtungs-cosinus  $A$ ,  $B$ ,  $C$  der Drehachse und den Drehwinkel  $\Phi$  charakterisiert. Dann ist nach einem Satz von EULER

$$\begin{aligned}
 A \operatorname{tg} \frac{\Phi}{2} &= \frac{\beta_1 + \alpha_2}{\alpha_3 - \gamma_1} \equiv \frac{\alpha_3 + \gamma_1}{\beta_1 - \alpha_2} = \operatorname{tg} \frac{i}{2} \frac{\cos \frac{\Omega - u}{2}}{\cos \frac{\Omega + u}{2}} \\
 B \operatorname{tg} \frac{\Phi}{2} &= \frac{\gamma_2 + \beta_3}{\beta_1 - \alpha_2} \equiv \frac{\beta_1 + \alpha_2}{\gamma_2 - \beta_3} = \operatorname{tg} \frac{i}{2} \frac{\sin \frac{\Omega - u}{2}}{\cos \frac{\Omega + u}{2}} \\
 C \operatorname{tg} \frac{\Phi}{2} &= \frac{\alpha_3 + \gamma_1}{\gamma_2 - \beta_3} \equiv \frac{\gamma_2 + \beta_3}{\alpha_3 - \gamma_1} = \operatorname{tg} \frac{\Omega + u}{2}.
 \end{aligned}$$



Die Symmetrie dieser Formeln ist vollkommen, da die Ausdrücke ineinander übergehen, wenn man  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und die Indizes 1, 2, 3 zyklisch vertauscht. Die Identität der beiden Quotienten, die man für die Berechnung jeder der drei Koordinaten des Drehungsvektors wahlweise benutzen kann, folgt unmittelbar aus den Orthogonalitätsbedingungen für die neun Größen (19). Man wird jeweils denjenigen Quotienten wählen, dessen Zähler und Nenner die größeren Beträge aufweisen. Der Vorteil dieses Rechenschemas zeigt sich bei kleinen Bahnneigungen, wo wegen der unsicheren Lage des Knotens die Bestimmung von  $\Omega$  und  $u$  ungenau ist. Die Summe  $\Omega + u$ , die „Länge des Planeten in der Bahn“, die aus der dritten Gleichung folgt, ist von dieser Unsicherheit frei, während die Ungenauigkeit der Differenz  $\Omega - u$  in dem kleinen Faktor  $\operatorname{tg} \frac{i}{2}$  der beiden ersten Formeln zum Ausdruck kommt. Durch die sichere Festlegung der Länge in der Bahn wird vermieden, daß die unvermeidliche Ungenauigkeit der Knotenlänge sich auf den Bahnort überträgt, wie das geschehen kann, wenn man  $\Omega$  und  $u$  einzeln bestimmt. Der Perihelabstand  $\tilde{\omega}$  vom Knoten, der bei kleinen Exzentrizitäten auch noch die Unsicherheit der Perihellage enthält, wird aus den Formeln

$$p = r^4 \vartheta, \quad \operatorname{tg} v = \frac{\sigma \sqrt{\vartheta}}{\vartheta - \mu} = \frac{r^2 \sigma \sqrt{p}}{p - r}, \quad \tilde{\omega} = u - v$$

zu berechnen sein, die gerade die Genauigkeit gewährleisten, die der Sachlage nach zu erwarten ist.

### 5. Integration durch Reihenentwicklung

Aus der Bewegungsgleichung (11) folgt, wenn man beide Seiten vektoriell mit  $\mathfrak{p}$  multipliziert,  $[\mathfrak{p} \dot{\mathfrak{p}}] = 0$ , hieraus durch Integration der Flächensatz

$$[\mathfrak{p} \dot{\mathfrak{p}}] = g = \text{const},$$

nach dem die Vektoren  $\mathfrak{p}$ ,  $\dot{\mathfrak{p}}$  stets in der Ebene liegen, die auf dem konstanten Flächengeschwindigkeitsvektor  $g$  senkrecht steht (wenn wir wieder von dem singulären Fall der geradlinigen Bahn absehen, in dem  $g = 0$  ist und  $\mathfrak{p}$ ,  $\dot{\mathfrak{p}}$  kollinear sind). Die Vektoren  $\mathfrak{p}$ ,  $\dot{\mathfrak{p}}$  lassen sich dann immer durch ihre Komponenten in einem im allgemeinen schiefwinkligen Koordinatensystem darstellen, das durch die für irgendeine Epoche  $t = t_0$  gegebenen Vektoren  $\mathfrak{p}_0$ ,  $\dot{\mathfrak{p}}_0$  definiert sei. Es ist also stets

$$\mathfrak{p}(t) = \mathfrak{p}_0 F + \dot{\mathfrak{p}}_0 G \quad (20)$$

$$\dot{\mathfrak{p}}(t) = \mathfrak{p}_0 \dot{F} + \dot{\mathfrak{p}}_0 G, \quad (21)$$

wo  $F$  und  $G$  gewisse Funktionen der Zeit sind. Es läßt sich leicht beweisen und ist auch geometrisch evident, daß  $F$  und  $G$  außer von der „Zwischenzeit“  $\tau = t - t_0$  nur noch von den lokalen Invarianten der Epoche abhängen. Man

entwickle  $p$ ,  $F$ ,  $G$  um  $\tau = 0$  in Potenzreihen

$$p(\tau) = p_0 + \dot{p}_0 \tau + \ddot{p}_0 \frac{\tau^2}{2!} + \dots \quad (22)$$

$$\left. \begin{aligned} F(\tau) &= f_0 + f_1 \tau + f_2 \frac{\tau^2}{2!} + \dots \\ G(\tau) &= g_0 + g_1 \tau + g_2 \frac{\tau^2}{2!} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

wobei, wie aus (20) unmittelbar folgt,

$$f_0 = g_1 = 1; \quad g_0 = f_1 = 0$$

ist. Multipliziert man (20) vektoriell mit  $\dot{p}_0$  und  $p_0$ , so erhält man

$$[p_0 \dot{p}_0] F = [p \dot{p}_0], \quad [p_0 \dot{p}_0] G = [p_0 p].$$

Da die hier auftretenden Vektorprodukte alle die Richtung von  $g$  haben, kann man sie durch ihre Skalare  $\langle a b \rangle = ab \sin(a \wedge b)$  ersetzen und erhält somit, wenn man rechts  $p$  durch die Entwicklung (22) ersetzt,

$$\langle p_0 \dot{p}_0 \rangle F = \sum_{n=0}^{\infty} \langle p_0^{(n)} \dot{p}_0 \rangle \frac{\tau^n}{n!}; \quad \langle p_0 \dot{p}_0 \rangle G = \sum_{n=0}^{\infty} \langle p_0 p_0^{(n)} \rangle \frac{\tau^n}{n!},$$

also 
$$\langle p_0 \dot{p}_0 \rangle f_n = \langle p_0^{(n)} \dot{p}_0 \rangle; \quad \langle p_0 \dot{p}_0 \rangle g_n = \langle p_0 p_0^{(n)} \rangle,$$

woraus mit Hilfe von (11) die Rekursionsformeln

$$f_{n+1} = \dot{f}_n - \mu_0 g_n; \quad g_{n+1} = \dot{g}_n + f_n \quad \left( f_0 = 1, g_0 = 0, \mu_0 = \frac{1}{r_0^3} \right)$$

folgen. Die Koeffizienten  $f_n$ ,  $g_n$  sind somit Funktionen von  $\mu_0$ ,  $\dot{\mu}_0$ ,  $\ddot{\mu}_0$ , ... und daher, wenn man die Formeln (12) benutzt, durch die Invarianten  $\mu_0$ ,  $\sigma_0$ ,  $\omega_0$  oder durch irgendein anderes Tripel von unabhängigen Invarianten darstellbar. Für schwach exzentrische Ellipsen empfiehlt es sich, das Tripel  $\mu_0$ ,  $\sigma_0$ ,  $\varepsilon_0$  zu wählen, da  $\sigma_0$  und  $\varepsilon_0$  klein sind.

Eine ähnliche Überlegung gilt natürlich auch für die Entwicklung von  $\dot{p}$ . Diese Entwicklungen lösen also das Problem des Übergangs von Ort und Geschwindigkeit der Epoche auf Ort und Geschwindigkeit zu irgendeiner anderen Zeit. Sie sind aber praktisch nur für kleine Zwischenzeiten  $\tau$  brauchbar. Unsere beiden anfangs gestellten Aufgaben lassen sich nun genauer präzisieren: Es soll statt  $\tau$  eine neue Variable  $q$  gefunden werden derart, daß die Entwicklungen der Bahngrößen nach ihr geschlossene Gestalt annehmen, daß  $q$  für alle Bahnformen reell ist, und daß (wenn möglich) auch die zugehörige Hauptgleichung  $H(q, \tau) = 0$  einen geschlossenen Ausdruck bildet.

## 6. Anomalien, die auf geschlossene Entwicklungen führen

Irgendeine geometrische Bahngröße  $\varphi(\tau)$ , deren Wert und deren Ableitung nach der Zeit für die Epoche  $\tau = 0$  bekannt sind, möge in Form der Taylor-

(schen Reihe

$$\varphi(\tau) = \varphi_0 + \dot{\varphi}_0 \tau + \ddot{\varphi}_0 \frac{\tau^2}{2!} + \dots \quad (24)$$

geschrieben werden. Es kann sich dabei um eine der lokalen Invarianten oder eine Funktion derselben handeln oder auch um die Funktionen  $F$  und  $G$ , mit deren Hilfe wegen (20) die von der Wahl des Koordinatensystems abhängigen Koordinaten des Planeten in der Form

$$x = x_0 F + \dot{x}_0 G, \quad y = y_0 F + \dot{y}_0 G, \quad z = z_0 F + \dot{z}_0 G \quad (25)$$

darstellbar sind. Es soll nun statt  $\tau$  eine neue Variable  $q$  eingeführt werden, so daß die Entwicklung

$$\varphi(q) = \varphi_0 + \varphi'_0 q + \varphi''_0 \frac{q^2}{2!} + \dots \quad \left[ \varphi'_0 = \left( \frac{d\varphi}{dq} \right)_{q=0} \text{ usw.} \right] \quad (26)$$

endlich wird oder sich auf einen geschlossenen Ausdruck zurückführen läßt. Über die neue Variable sollen dabei a priori möglichst wenig Voraussetzungen gemacht werden. Es wird aber vernünftig sein, wenigstens die folgenden Forderungen zu stellen:

1.  $q(\tau)$  soll mit  $\tau$  zugleich verschwinden ( $q(0) = q_0 = 0$ )
2.  $q(\tau)$  soll mit  $\tau$  monoton wachsen ( $q > 0$  für alle  $\tau$ ).

Eine Variable, die diese Bedingungen erfüllt, wollen wir allgemein als „Anomalie“ bezeichnen. Ist  $f(\tau)$  eine wesentlich positive, im übrigen aber noch willkürlich wählbare Funktion, so bilden

$$q(\tau) = \int_0^\tau f(\xi) d\xi, \quad \dot{q}(\tau) = f(\tau)$$

die Gesamtheit aller möglichen Anomalien. Da unter den obigen Voraussetzungen  $q = q(\tau)$  eindeutig umkehrbar ist, läßt sich die „Quellfunktion“  $f$  auch als Funktion von  $q$  schreiben — der Zusammenhang zwischen  $q$  und  $\tau$  nimmt dann die Form

$$d\tau = \frac{dq}{f(q)} \quad \text{oder} \quad \tau = \int_0^q \frac{d\xi}{f(\xi)} \quad (27)$$

an. Dies ist die Hauptgleichung des Problems, die wegen  $f > 0$  immer einen Sinn hat und stets in dieser Integralform existiert. Es ist aber immer erwünscht, daß  $1/f$  in geschlossener Form integrabel sei, damit die Hauptgleichung als mehr oder weniger einfacher Ausdruck in bekannten Funktionen erscheine.

Im vorliegenden Falle sind die Koeffizienten der Entwicklung (24) stets durch die lokalen Invarianten der Epoche

$$\mu_0, \sigma_0, \omega_0, \varepsilon_0, \varrho_0, \vartheta_0$$

ausdrückbar bzw. wegen des Bestehens der Zusammenhänge (10a) durch je drei von ihnen, die voneinander unabhängig sind und daher als die Inte-



grationskonstanten des Problems angesehen werden können. Daraus folgt, daß jede der zu entwickelnden Funktionen  $\varphi$  einer Differentialgleichung dritter Ordnung genügen muß. Setzen wir z. B.  $\varphi = r(\tau)$ , so bestehen die Beziehungen

$$\dot{r} = r\sigma$$

$$\ddot{r} = \dot{r}\sigma + r\dot{\sigma}$$

$$\ddot{\ddot{r}} = \ddot{r}\sigma + 2\dot{r}\dot{\sigma} + r\ddot{\sigma}$$

oder wegen  $\dot{\sigma} = \varepsilon - 2\sigma^2$ ,  $\ddot{\sigma} = \dot{\varepsilon} - 4\sigma\dot{\sigma} = \sigma(8\sigma^2 - \mu - 6\varepsilon)$

$$\dot{r} = r\sigma$$

$$\ddot{r} = r(\varepsilon - \sigma^2)$$

$$\ddot{\ddot{r}} = -r\sigma[3(\varepsilon - \sigma^2) + \mu].$$

Eliminiert man hieraus  $\sigma$  und  $\varepsilon - \sigma^2$ , so ergibt sich wegen  $\mu = r^{-3}$  für  $r(\tau)$  die Differentialgleichung dritter Ordnung

$$\ddot{\ddot{r}} + 3 \frac{\dot{r}\ddot{r}}{r} + \frac{\dot{r}}{r^3} = 0.$$

Ebenso leicht lassen sich die Differentialgleichungen für  $\mu$ ,  $\sigma$ ,  $\varepsilon$  und die übrigen Invarianten bilden. So erhält man z. B. aus

$$\dot{\sigma} = \varepsilon - 2\sigma^2$$

$$\ddot{\sigma} = \sigma(8\sigma^2 - \mu - 6\varepsilon)$$

$$\ddot{\ddot{\sigma}} = 48\sigma^2(\varepsilon - \sigma^2) + 11\mu\sigma^2 - \varepsilon(\mu + 6\varepsilon)$$

durch Elimination von  $\varepsilon$  und  $\mu$

$$\ddot{\ddot{\sigma}} - \frac{\dot{\sigma}\ddot{\sigma}}{\sigma} + 9\sigma\ddot{\sigma} + 26\dot{\sigma}\sigma^2 + 12\sigma^4 = 0.$$

Ähnliches gilt natürlich auch für  $F$  und  $G$ , doch sind die entsprechenden Differentialgleichungen sehr kompliziert und lassen sich erst nach einer genaueren Analyse dieser für die Ephemeridenrechnung so wichtigen Funktionen aufstellen.

Es soll nun gezeigt werden, daß es im Falle des Zweikörperproblems der Newtonschen Mechanik möglich ist, durch Wahl einer geeigneten Anomalie die Differentialgleichung dritter Ordnung für die Invariante  $\varphi$  auf die einfache Form

$$\varphi''' + \alpha^2 \varphi' = 0 \quad (22)$$

zurückzuführen, wobei wieder die Ableitungen nach  $q$ , zum Unterschied von denen nach  $\tau$ , durch Striche angedeutet werden.  $\alpha$  ist eine Konstante, über die noch frei verfügt werden kann, und die unter Umständen auch imaginär oder null sein darf.

Die Differentialgleichung (28) hat das partikuläre Integral

$$\varphi = \cos \alpha q,$$

aus dem sich durch fortgesetzte Integration über  $q$  die Hilfsfunktionen

$$c_\nu(\alpha q) = \frac{1}{q^\nu} \int_0^q \dots \int_0^q \cos \alpha \xi (d\xi)^\nu \quad (29)$$

erzeugen lassen. Diese bilden die Folge

$$c_0 = \cos \alpha q; \quad c_1 = \frac{\sin \alpha q}{\alpha q}; \quad c_2 = \frac{1 - \cos \alpha q}{(\alpha q)^2}, \quad c_3 = \frac{\alpha q - \sin \alpha q}{(\alpha q)^3}, \dots,$$

die sich auch in Form der stets konvergenten Reihen

$$c_\nu = \frac{1}{\nu!} \left[ 1 - \frac{(\alpha q)^2}{(\nu+1)(\nu+2)} + \frac{(\alpha q)^4}{(\nu+1)(\nu+2)(\nu+3)(\nu+4)} - \frac{(\alpha q)^6}{(\nu+1) \dots (\nu+6)} + \dots \right]$$

schreiben läßt und, wie man per definitionem zeigen kann, die Rekursionsformeln

$$c_\nu + (\alpha q)^2 c_{\nu+2} = \frac{1}{\nu!}$$

erfüllt. Multipliziert man nun in (26) jedes Glied mit

$$1 = n! [c_n + (\alpha q)^2 c_{n+2}] \quad (30)$$

(wobei  $n$  die Ordnung des betreffenden Gliedes bedeutet), so erhält man

$$\varphi(q) = \varphi_0 [c_0 + (\alpha q)^2 c_2] + \varphi'_0 q [c_1 + (\alpha q)^2 c_3] + \varphi''_0 q^2 [c_2 + (\alpha q)^2 c_4] + \dots$$

oder, nach Potenzen von  $q$  geordnet,

$$\varphi(q) = c_0 \varphi_0 + c_1 \varphi'_0 q + c_2 (\varphi''_0 + \alpha^2 \varphi_0) q^2 + c_3 (\varphi'''_0 + \alpha^2 \varphi'_0) q^3 + \dots,$$

eine Reihe, die mit dem Gliede zweiter Ordnung abbricht, da wegen (28) die Koeffizienten von der dritten Ordnung ab verschwinden. Der geschlossene Ausdruck

$$\varphi(q) = c_0 \varphi_0 + c_1 \varphi'_0 q + c_2 (\varphi''_0 + \alpha^2 \varphi_0) q^2 \quad (31)$$

stellt das vollständige Integral von (28) mit den Integrationskonstanten  $\varphi_0, \varphi'_0, \varphi''_0$  dar. Es ist, da die Funktionen  $c_0, c_1, c_2$  wie alle übrigen  $c_\nu$  nur von  $(\alpha q)^2$  abhängen, also auch für imaginäre  $\alpha$  reell sind, unabhängig von der Art der Anfangsbedingungen und damit von der Bahnform stets reell und frei von Singularitäten. Damit unterscheidet sich die Formel (31) vorteilhaft von der Form, in der das Integral von (28) gewöhnlich geschrieben wird:

$$\begin{aligned} \text{für reelles } \alpha: & \quad \varphi = a + b \cos \alpha q + c \sin \alpha q \\ \text{für imaginäres } \alpha = i\beta: & \quad \varphi = a + b \operatorname{Cos} \beta q + c \operatorname{Sin} \beta q \\ \text{für } \alpha = 0: & \quad \varphi = \varphi_0 + \varphi_1 q + \varphi_2 q^2. \end{aligned} \quad (32)$$

In dieser Darstellung kommen die Fallunterscheidungen wesentlich zum Ausdruck, und der Übergang von positivem  $\alpha^2$  über null zu negativen Werten geschieht singulär. Hingegen vollzieht sich in (31) der gleiche Übergang völlig regulär: für  $\alpha = 0$  werden lediglich die  $c$ -Funktionen konstant  $\left( = \frac{1}{\nu!} \right)$ , und  $\varphi(q)$ , das im allgemeinen eine transzendente Funktion von  $q$  ist, geht für  $\alpha \rightarrow 0$  stetig in eine rationale Funktion zweiten Grades über.

## 7. Die Hauptgleichung

Man kann beim Übergang auf eine neue die Zeit ersetzende Variable zwei Wege einschlagen. Entweder definiert man  $q$  durch Vorgabe einer wesentlich positiven Quellfunktion  $f(\tau)$  willkürlich. Dann folgt aus der Differentialgleichung für die Invariante  $\varphi(\tau)$  durch die Substitutionen

$$\dot{\varphi} = \varphi' \dot{q}; \quad \ddot{\varphi} = \varphi'' \dot{q}^2 + \varphi' \ddot{q}; \quad \ddot{\varphi} = \varphi''' \dot{q}^3 + 3 \varphi'' \dot{q} \ddot{q} + \varphi' \ddot{\ddot{q}}$$

eine solche für  $\varphi(q)$ , da ja  $\dot{q} = f(\tau)$  nebst allen Ableitungen nach der Zeit als bekannt anzusehen ist. Ob die neue Differentialgleichung einfacher wird, als die ursprüngliche, oder ob die aus ihr folgende Entwicklung (26) besser konvergiert als (24), hängt ganz von der Wahl von  $f$  ab. Oder man gibt, wie wir es in Abschnitt 6 getan haben, die Form der Differentialgleichung für  $\varphi(q)$  vor; dann ist  $q(\tau)$  nicht mehr willkürlich, sondern an enge Bedingungen gebunden. Und zwar muß sein

$$\dot{q} = \frac{\dot{\varphi}}{\varphi'}.$$

Was  $\varphi'$  anbelangt, so erhält man es als Funktion von  $\varphi$  durch zweimalige Integration von (28), falls man diese Differentialgleichung vorschreibt. Multipliziert man (28) mit  $\varphi''$ , so erhält man

$$\varphi'' \varphi''' + \alpha^2 \varphi' \varphi'' = 0,$$

integriert:

$$\varphi'^2 + \alpha^2 \varphi'^2 = \alpha^4 B^2 = \text{const}$$

und daher

$$\varphi'^2 = \frac{\alpha^4 B^2 - \varphi'^2}{\alpha^2}.$$

Andererseits hat (28) das Integral

$$\varphi'' + \alpha^2 \varphi = \alpha^2 A = \text{const},$$

so daß man schließlich in

$$\varphi' = \pm \alpha \sqrt{B^2 - (\varphi - A)^2} \quad (33)$$

den gewünschten Ausdruck für  $\varphi'$  als Funktion von  $\varphi$  und den beiden Konstanten  $A, B$  erhält. Ferner läßt sich mit Hilfe der Formeln (12), wenn  $q$  eine der lokalen Invarianten ist,  $\dot{\varphi}$  durch  $\varphi$  selbst und zwei weitere Invarianten ausdrücken. Auch diese lassen sich aber auf  $\varphi$  zurückführen, indem man die



Integrale (15) benutzt. Damit ist aber die Quellfunktion  $f(q) = \dot{q}$  als Funktion von  $q$  bestimmt und die Aufstellung der Hauptgleichung in der Integralform (27) gesichert. Ob  $f(q)$ , wie oben gefordert, wesentlich positiv ist, bleibt allerdings noch unentschieden und hängt davon ab, ob es möglich ist, die noch willkürlich verfügbaren Konstanten  $\alpha$ ,  $A$ ,  $B$  zu den mechanischen Konstanten  $p$ ,  $a$  so in Beziehung zu setzen, daß diese Bedingung erfüllt ist. Eine weitere Frage ist, ob die Hauptgleichung durch Ausführung des Integrals in eine geschlossene Form übergeführt werden kann.

Im Zweikörperproblem ist beides möglich. Wählt man z. B. als Invariante  $\varphi$  den Betrag  $r$  des Ortsvektors, so ergibt sich nach (16)

$$\dot{r} = \pm \frac{1}{r\sqrt{a}} \sqrt{a(a-p) - (r-a)^2}; [p = a(1-e^2)],$$

also

$$\dot{q} = \frac{\dot{r}}{r'} = \frac{1}{ar\sqrt{a}} \sqrt{\frac{(ae)^2 - (r-a)^2}{B^2 - (r-A)^2}}.$$

Verfügt man nun über die drei noch wahlfreien Konstanten  $\alpha$ ,  $A$ ,  $B$  so, daß

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{a}}; \quad A = a; \quad B = ae, \quad (34)$$

so ergibt sich für die Quellfunktion der wesentlich positive Ausdruck

$$f = \dot{q} = \frac{1}{r}. \quad (35)$$

Für die ersten beiden Ableitungen von  $r(q)$  erhält man dann

$$r' = \frac{\dot{r}}{\dot{q}} = r\dot{r} = r^2\sigma; \quad r'' = \frac{1}{\dot{q}} \frac{dr'}{dt} = r(2r\dot{r}\sigma + r^2\dot{\sigma}) = r^3(2\sigma^2 + \dot{\sigma}) = r^3\varepsilon$$

und daher für das vollständige Integral von  $r''' + \alpha^2 r' = 0$  nach (31)

$$r(q) = c_0 r_0 + c_1 r_0^2 \sigma_0 q + c_2 (r_0^3 \varepsilon_0 + \alpha^2 r_0) q^2$$

oder, da nach (34) und (15a)  $\alpha^2 = \frac{1}{a} = r_0^2 \varrho_0 = r_0^2 (\mu_0 - \varepsilon_0)$ ,

$$r(q) = r_0 [c_0 + c_1 r_0 \sigma_0 q + c_2 r_0^2 \mu_0 q^2]. \quad (36)$$

Die Hauptgleichung wird nach (27) und (35)

$$\begin{aligned} \tau &= \int_0^q r(q) dq = \int_0^q \left[ r_0 + r_0' q + r_0'' \frac{q^2}{2!} + \dots \right] dq \\ &= r_0 q + r_0' \frac{q^2}{2!} + r_0'' \frac{q^3}{3!} + \dots \end{aligned} \quad (37)$$

Auch diese Entwicklung läßt sich mit Hilfe der Funktionen  $c$ , in geschlossene Form überführen, indem man jedem Glied mit  $q^n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) den Einheitsfaktor (30) beifügt und nach Potenzen von  $q$  ordnet. Man erhält dann

$$\tau = r_0 [c_1 q + c_2 r_0 \sigma_0 q^2 + c_3 r_0^2 \mu_0 q^3]. \quad (37a)$$

Führt man schließlich statt  $q$  als unabhängige Variable

$$z = \frac{q}{q_0 \tau} = \frac{r_0 q}{\tau}$$

ein, und setzt man

$$\xi_0 = \mu_0 \tau^2, \quad \eta_0 = \sigma_0 \tau, \quad \zeta_0 = \varepsilon_0 \tau^2, \quad \chi_0 = \varrho_0 \tau^2,$$

so erscheinen (36) und (37a) in der Form

$$\left. \begin{aligned} r &= r_0 [c_0 + c_1 \eta_0 z + c_2 \xi_0 z^2] \\ l &= c_1 z + c_2 \eta_0 z^2 + c_3 \xi_0 z^3. \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

Schließlich kann man wegen (30) für  $n = 0$  und 1 setzen

$$c_n = 1 - c_{n+2} \alpha^2 q^2 = 1 - c_{n+2} \varrho_0 \tau^2 z^2 = 1 - c_{n+2} (\mu_0 - \varepsilon_0) \tau^2 z^2$$

und erhält dann Entwicklungssatz und Hauptgleichung in der Normalform

$$r = r_0 [1 + c_1 \eta_0 z + c_2 \xi_0 z^2] \quad (39)$$

$$l = z + c_2 \eta_0 z^2 + c_3 \xi_0 z^3. \quad (40)$$

Hierin erscheinen die  $c$ -Funktionen mit dem Argument

$$\alpha^2 q^2 = \varrho_0 \tau^2 z^2 = \chi_0 z^2.$$

Ist die im allgemeinen transzendente Hauptgleichung (40) nach  $z$  aufgelöst, so ergibt sich  $r$  nach (39) als Funktion von  $z$ . Ebenso auch die übrigen lokalen Invarianten, denn die Entwicklungen

$$r' = r'_0 + r''_0 q + r'''_0 \frac{q^2}{2!} + \dots$$

$$r'' = r''_0 + r'''_0 q + r^{IV}_0 \frac{q^2}{2!} + \dots$$

lassen sich in derselben Weise, wie wir es oben an  $r$  und  $\tau$  gezeigt haben, durch die  $c$ -Funktionen in geschlossene Form bringen. Man erhält

$$r' = r^2 \sigma = c_0 r'_0 + c_1 r''_0 q = r_0^2 [c_0 \sigma_0 + c_1 \varepsilon_0 r_0 q]$$

$$r'' = r^3 \varepsilon = c_0 r''_0 + c_1 r'''_0 q = c_0 r''_0 - c_1 r'_0 \alpha^2 q = r_0^3 [c_0 \varepsilon_0 - c_1 \sigma_0 \varrho_0 r_0 q],$$

also nach Einführung von  $z$

$$r^2 \sigma = r_0^2 [c_0 \sigma_0 + c_1 \varepsilon_0 \tau z]$$

$$r^3 \varepsilon = r_0^3 [c_0 \varepsilon_0 - c_1 \sigma_0 \varrho_0 \tau z].$$



Schreibt man noch

$$\Delta = \frac{r}{r_0} = 1 + c_1 \eta_0 z + c_2 \zeta_0 z^2, \quad (41)$$

indem man einen für die Theorie der Zweikörperbewegung bedeutsamen Ausdruck besonders bezeichnet, so erhält man hieraus

$$\sigma = \frac{1}{\Delta^2} [c_0 \sigma_0 + c_1 \varepsilon_0 \tau z] \quad (42)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{\Delta^3} [c_0 \varepsilon_0 - c_1 \sigma_0 \varrho_0 \tau z] = \frac{1}{\Delta^3} [\varepsilon_0 - \varrho_0 (\Delta - 1)].$$

Aus  $r^3 \mu = r_0^3 \mu_0 = 1$ , aus dem Energiesatz  $r^2 \varrho = r_0^2 \varrho_0$  und dem Flächensatz  $r^4 \dot{\vartheta} = r_0^4 \dot{\vartheta}_0$  folgt

$$\mu = \frac{\mu_0}{\Delta^3}, \quad \varrho = \frac{\varrho_0}{\Delta^2}, \quad \dot{\vartheta} = \frac{\dot{\vartheta}_0}{\Delta^4}. \quad (43)$$

Schließlich ist

$$\omega = \varepsilon + \mu = \frac{1}{\Delta^3} [\omega_0 - \varrho_0 (\Delta - 1)]. \quad (44)$$

Damit sind alle lokalen Invarianten als Funktionen ihrer zur Epoche  $\tau = 0$  gehörenden Ausgangswerte und der aus der Hauptgleichung zu bestimmenden Variablen  $z$  gegeben.

Die Hauptgleichung (40) ist in der neuen Theorie das gemeinsame Analogon der klassischen Formeln (2, 3, 5, 8) und frei von allen Fallunterscheidungen und Singularitäten. Ihre Identität mit jenen Gleichungen läßt sich leicht zeigen. Im Falle der Ellipse gelten für die Zeitpunkte  $t$  und  $t_0$  die Keplerschen Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} E - e \sin E &= M = n(t - T) \\ E_0 - e \sin E_0 &= M_0 = n(t_0 - T), \end{aligned} \right\} n = a^{-\frac{3}{2}}$$

also nach Subtraktion

$$E - E_0 - e(\sin E - \sin E_0) = n(t - t_0) = n\tau$$

oder, wenn man  $E - E_0 = \lambda$ ,  $E = E_0 + \lambda$  setzt,

$$\lambda + e[\sin E_0 (1 - \cos \lambda) - \cos E_0 \sin \lambda] = n\tau.$$

Wegen (15a) und (17) ist nun

$$n = \frac{\varrho_0 \sqrt{\varrho_0}}{\mu_0}, \quad e \sin E_0 = \frac{\sigma_0 \sqrt{\varrho_0}}{\mu_0}, \quad e \cos E_0 = \frac{\varepsilon_0}{\mu_0} = 1 - \frac{\varrho_0}{\mu_0}.$$

Damit erhält man

$$\lambda - \sin \lambda + \frac{\sigma_0 \sqrt{\varrho_0}}{\mu_0} (1 - \cos \lambda) + \frac{\varrho_0}{\mu_0} \sin \lambda = \frac{\varrho_0 \sqrt{\varrho_0}}{\mu_0} \tau$$

und nach Einführung der  $c$ -Funktionen mit dem Argument  $\lambda^2$

$$c_1 \left( \frac{\lambda}{\tau \sqrt{\varrho_0}} \right) + c_2 \sigma_0 \tau \left( \frac{\lambda}{\tau \sqrt{\varrho_0}} \right)^2 + c_3 \mu_0 \tau^2 \left( \frac{\lambda}{\tau \sqrt{\varrho_0}} \right)^3 = 1,$$

eine Gleichung, die mit

$$z = \frac{\lambda}{\tau \sqrt{\varrho_0}} = \frac{E - E_0}{M - M_0} \cdot \frac{\dot{M}}{\dot{E}}$$

in die Form (38) der Hauptgleichung übergeht.

Für Kreisbahnen nimmt die Hauptgleichung (40) wegen  $\sigma_0 = \varepsilon_0 = 0$  die triviale Gestalt

$$z = 1 \quad \text{oder} \quad \lambda = E - E_0 = \tau \sqrt{\varrho_0}$$

an. Da bei Kreisbahnen  $E = v$  und  $\varrho_0 = \mu_0 = \frac{1}{a^3}$ , so erweist sich dies mit (2)

identisch. Die kubische Gleichung (3) für Parabelbahnen bezieht sich auf den Fall, daß die Epoche  $t_0$  auf die Durchgangszeit des Himmelskörpers durch das Perihel fällt. Da für Parabeln  $\varrho = 0$ , werden die  $c$ -Funktionen konstant

$= \frac{1}{r!}$ . Für das Parabelperihel wird ferner  $\sigma_0 = 0$ ,  $\varepsilon_0 = \mu_0 = \frac{1}{q^3}$  ( $q$  = Perihel-  
distanz). Die Hauptgleichung nimmt in diesem Falle die Form

$$z + \frac{1}{6} \frac{\tau^2}{q^3} z^3 = 1$$

an. Multipliziert man sie mit  $\frac{\tau}{\sqrt{2} q^3}$ , so erhält man

$$\frac{z\tau}{\sqrt{2}q^3} + \frac{1}{3} \left( \frac{z\tau}{\sqrt{2}q^3} \right)^3 = \frac{\tau}{\sqrt{2}q^3},$$

was mit  $\operatorname{tg} \frac{v}{2} = \frac{z\tau}{\sqrt{2}q^3}$  in (3) übergeht. Daß diese Substitution zu Recht besteht, zeigt man leicht auf folgende Weise:

Nach (17) ist

$$\operatorname{tg} v = \frac{\sigma \sqrt{\vartheta}}{\vartheta - \mu} = \frac{2 \operatorname{tg} \frac{v}{2}}{1 - \operatorname{tg}^2 \frac{v}{2}}.$$

Hieraus ergibt sich für  $\operatorname{tg} \frac{v}{2}$  die quadratische Gleichung

$$\operatorname{tg}^2 \frac{v}{2} + 2 \frac{\vartheta - \mu}{\sigma \sqrt{\vartheta}} \operatorname{tg} \frac{v}{2} = 1,$$

deren Lösung, da für die Parabel  $\vartheta = 2\mu - \varrho - \sigma^2 = 2\mu - \sigma^2$ ,

$$\operatorname{tg} \frac{v}{2} = \frac{\sigma^2 - \mu \pm \mu}{\sigma \sqrt{\vartheta}}$$

lautet. Von den beiden Wurzeln  $\frac{\sigma}{\sqrt{\vartheta}}$  und  $-\frac{\sqrt{\vartheta}}{\sigma}$  entspricht die erste offenbar



dem Wert  $v$ , die zweite dem Wert  $v + \pi$  für die wahre Anomalie, so daß hier die erste gilt. Nach (42, 43) ist aber

$$\frac{\sigma}{\sqrt{\vartheta}} = \frac{c_0 \sigma_0 + c_1 \varepsilon_0 \tau z}{\sqrt{\vartheta_0}},$$

also wegen  $c_0 = c_1 = 1$ ,  $\sigma_0 = 0$ ,  $\varepsilon_0 = \mu_0$ ,  $\vartheta_0 = 2\mu_0 - \sigma_0^2 = 2\mu_0$

$$\operatorname{tg} \frac{v}{2} = \frac{\mu_0 z \tau}{\sqrt{2\mu_0}} = z \tau \sqrt{\frac{\mu_0}{2}} = \frac{z \tau}{\sqrt{2} q^3}, \quad \text{q. e. d.}$$

### 8. Auflösung der Hauptgleichung

Die Hauptgleichung wird für Kreis- und Parabelbahnen rational. Im ersteren Falle nimmt sie die triviale Form  $z = 1$  an, im letzteren die einer kubischen Gleichung

$$z + \frac{1}{2} \eta_0 z^2 + \frac{1}{6} \zeta_0 z^3 = 1. \quad (45)$$

Sonst ist sie immer transzendent, da die Unbekannte  $z$  im Argument der  $c$ -Funktionen auftritt, kann aber in allen die Praxis interessierenden Fällen durch ein rasch konvergierendes Näherungsverfahren aufgelöst werden. Für schwach exzentrische Ellipsen ist der Näherungswert  $z_0 = 1$  als Ausgangswert der Iteration geeignet oder, wenn dieser nicht ausreichen sollte, die Näherung

$$z_0 = 1 - \frac{1}{2} \eta_0 - \frac{1}{6} \zeta_0.$$

Für parabelnahe Ellipsen oder Hyperbeln wird man dagegen die Lösung der kubischen Gleichung (45) als Näherungswert bevorzugen. Für die strenge Lösung soll wegen (37) und (40) die Funktion

$$H(z) = \frac{1}{\tau} \int_0^z r(q) dq - 1 = z + c_2 \eta_0 z^2 + c_3 \zeta_0 z^3 - 1,$$

d. h., da  $q = \frac{z\tau}{r_0}$ ,  $dq = \frac{\tau}{r_0} dz$ ,

$$H(z) = \frac{1}{r_0} \int_0^z r(z) dz - 1$$

verschwinden, und es ist  $\frac{dH}{dz} = \frac{r}{r_0} = \Delta$ .

Man wird also zweckmäßigerweise das Newtonsche Näherungsverfahren anwenden. Setzt man  $z = z_0$ , so wird  $H(z_0)$  nur wenig von null verschieden

sein. Man erhält also die Verbesserung von  $z_0$ , indem man  $dH = -H(z_0)$  und

$$dz = \frac{dH}{\Delta}$$

setzt. Nötigenfalls ist dieses Verfahren mit verbessertem  $z_1 = z_0 + dz$  zu wiederholen, bis die Rechnung steht.

Besondere Erleichterungen gewährt dieses Verfahren bei der Berechnung der Ephemeriden von Kometen, die in parabelnahen Ellipsen oder Hyperbeln laufen. Das geistreiche, aber theoretisch undurchsichtige GAUSS'sche Verfahren, der KEPLER'schen Gleichung durch Umformung die äußere Gestalt der kubischen Gleichung (3) zu verleihen, das eine Reihe von speziellen Tafeln verlangt, wird hier überflüssig, da sich auch dieser Fall mit den gleichen einfachen Mitteln erledigen läßt wie jeder andere; zudem ist auch die weitere Fallunterscheidung zwischen parabelnahen Ellipsen und Hyperbeln nicht mehr nötig. Hingegen erfordert die neue Theorie Tafeln der  $c$ -Funktionen bis  $c_3$  oder deren Logarithmen mit hinreichend dichten positiven und negativen Werten des Arguments  $\chi_0 z^2$ , die dann aber für alle vorkommenden Aufgaben und Bahnformen ausreichen. Provisorische Tafeln mit großen Tafelintervallen, die noch eine Benutzung zweiter Differenzen notwendig machen, sowie eine Tafel genäherter  $z$ -Werte sind vom Verfasser in (3) gegeben worden. Sind die Zwischenzeiten  $\tau$  sehr groß, so wird unter Umständen die Beschaffung geeigneter Näherungswerte für  $z$  unbequem. Diese Fälle kommen aber in der astronomischen Praxis kaum vor. Bei Bahnverbesserungen von Planeten werden sich die verfügbaren Beobachtungswerte höchstens über eine halbe Umlaufszeit verteilen, also von der Epoche kaum um mehr als ein Viertel der Bahn entfernt sein, und für solche ist das geschilderte Näherungsverfahren immer brauchbar. Bei der Berechnung spezieller Störungen, die ebenfalls eine Ephemeridenrechnung über größere Bahnbögen mit ungestörten Elementen erfordert, wird wegen des starken Anwachsens der Störungsbeträge mit der Zwischenzeit der Übergang auf neue oskulierende Elemente von Zeit zu Zeit nötig, so daß auch hier die zu überbrückenden Zwischenzeiten beschränkt sind.

## 9. Analyse der Entwicklungsfunktionen $F$ und $G$

Bevor wir zeigen, daß auch die für die Entwicklung der rechtwinkligen heliozentrischen Koordinaten der Himmelskörper und ihrer Geschwindigkeiten nach (20, 21) so wichtigen Funktionen  $F$  und  $G$  sich bequem und frei von Fallunterscheidungen durch die neue unabhängige Variable  $z$  ausdrücken lassen, müssen einige Betrachtungen über die analytischen Eigenschaften dieser Funktionen vorangehen.

In (20, 21) werden Orts- und Geschwindigkeitsvektor in Komponenten zerlegt, die nach den zur Epoche  $\tau = 0$  gehörenden Vektoren  $\mathbf{p}_0$ ,  $\dot{\mathbf{p}}_0$  gerichtet sind. So wird  $\mathbf{p}$  in eine radiale Komponente  $F\mathbf{p}_0$  und eine tangentielle Komponente  $G\dot{\mathbf{p}}_0$  zerlegt, deren Längen  $Fr_0$  bzw.  $GV_0 = Gr_0\sqrt{\omega_0}$  sind.  $F$  und  $G$  sind also den schiefwinkligen Koordinaten des Bahnpunktes  $P$  in einem durch  $\mathbf{p}_0$  und  $\dot{\mathbf{p}}_0$  definierten schiefwinkligen Koordinatensystem proportional.





wie man durch Differenzieren und Beachtung von (48) beweist — die Werte der Konstanten ergeben sich, wenn man links die Epochenwerte

$$F_0 = \dot{G}_0 = 1, \quad \dot{F}_0 = G_0 = 0, \quad \mu_0, \quad \Delta_0 = 1$$

einsetzt. (49) vertritt den Flächensatz, (50) den Energiesatz in den Koordinaten  $F, G$ . Setzt man

$$\dot{F}^2 + 2\sigma_0 \dot{F}\dot{G} + \omega_0 \dot{G}^2 = \bar{\Delta}^2$$

und nach (43)  $\varrho_0 = \varrho \Delta^2$ , so erhält man den Energiesatz in der besonders schönen und einfachen Form

$$\bar{\Delta}^2 = \omega \Delta^2.$$

Durch eine dritte Integration kann man die Bahngleichung in  $F, G$  und den lokalen Invarianten der Epoche ableiten: Durch Differenzieren von (46) ergibt sich

$$\begin{array}{l} \dot{\Delta} \cos \psi - \Delta \dot{\psi} \sin \psi = \dot{F} + \sigma_0 \dot{G} \\ \dot{\Delta} \sin \psi + \Delta \dot{\psi} \cos \psi = \sqrt{\vartheta_0} \dot{G} \end{array} \quad \left| \begin{array}{l} -\sin \psi \\ \cos \psi \end{array} \right. \quad \text{(III)}$$

und durch Ausführen der Operation (III)

$$\text{(III)} \quad \Delta \dot{\psi} = \dot{G} \sqrt{\vartheta_0} \cos \psi - (\dot{F} + \sigma_0 \dot{G}) \sin \psi$$

oder, wenn wir (46) noch einmal verwenden,

$$\begin{aligned} \Delta^2 \dot{\psi} &= \dot{G} \sqrt{\vartheta_0} (F + \sigma_0 G) - G \sqrt{\vartheta_0} (\dot{F} + \sigma_0 \dot{G}) \\ &= \sqrt{\vartheta_0} (F \dot{G} - G \dot{F}) = \sqrt{\vartheta_0} = \Delta^2 \sqrt{\vartheta}. \end{aligned}$$

Es ist also  $\dot{\psi} = \sqrt{\vartheta}$ , worin wir die zweite Formel (18) wiedererkennen, da sich ja  $\psi$  und  $v$  nur um eine Konstante unterscheiden.

Setzt man nun  $u = 1/\Delta$ ,  $\dot{u} = -\dot{\Delta}/\Delta^2$ , und bezeichnet man Ableitungen nach  $\psi$  durch Striche, so wird, mit Rücksicht auf (48),

$$\begin{aligned} u' &= \frac{\dot{u}}{\dot{\psi}} = -\frac{\dot{\Delta}}{\Delta^2 \sqrt{\vartheta}} = -\frac{\dot{\Delta}}{\sqrt{\vartheta_0}} \\ u'' &= -\frac{\ddot{\Delta}}{\dot{\psi} \sqrt{\vartheta_0}} = -\frac{\Delta^2 \ddot{\Delta}}{\vartheta_0} = -\Delta^3 \frac{\varepsilon - \sigma^2}{\vartheta_0} = \Delta^3 \frac{\mu - \vartheta}{\vartheta_0} \end{aligned}$$

und wegen  $\Delta^3 \mu = \mu_0$ ,  $\Delta^3 \vartheta = \vartheta_0/\Delta = \vartheta_0 u$

$$u + u'' = u + \left( \frac{\mu_0}{\vartheta_0} - u \right) = \frac{\mu_0}{\vartheta_0} = \text{const.}$$

Diese lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung hat das allgemeine Integral

$$u = \frac{1}{\Delta} = a + b \cos \psi + c \sin \psi.$$

Für die Epoche  $\psi = 0$  ist  $\Delta_0 = 1$ ,  $\dot{\Delta}_0 = \sigma_0$ ,  $\ddot{\Delta}_0 = \varepsilon_0 - \sigma_0^2 = \vartheta_0 - \mu_0$ , also bestimmt man die Konstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  aus

$$u_0 = a + b = 1; u'_0 = c = -\frac{\sigma_0}{\sqrt{\vartheta_0}}; u''_0 = -b = \frac{\mu_0}{\vartheta_0} - 1.$$

Daher ist 
$$\frac{1}{\Delta} = \frac{\mu_0}{\vartheta_0} + \left(1 - \frac{\mu_0}{\vartheta_0}\right) \cos \psi - \frac{\sigma_0}{\sqrt{\vartheta_0}} \sin \psi$$

oder, wenn man  $\cos \psi$ ,  $\sin \psi$  aus (46) entnimmt,

$$1 = \frac{\mu_0}{\vartheta_0} \Delta + F \left(1 - \frac{\mu_0}{\vartheta_0}\right) - G \sigma_0 \frac{\mu_0}{\vartheta_0}.$$

Hieraus folgt für  $\Delta$  die bemerkenswerte Formel

$$\Delta = F + \sigma_0 G + \frac{\vartheta_0}{\mu_0} (1 - F). \quad (51)$$

Eliminiert man  $\Delta$  aus (47) und (51), so erhält man als Bahngleichung in  $F$  und  $G$  die quadratische Gleichung

$$F^2 (2\mu_0 - \vartheta_0) + 2FG\mu_0\sigma_0 + G^2\mu_0^2 + 2F(\vartheta_0 - \mu_0) - 2G\mu_0\sigma_0 = \vartheta_0. \quad (52)$$

Aus (48) und der Ableitung von (51):

$$\begin{aligned} \Delta \dot{\Delta} &= \dot{F} (F + \sigma_0 G) + \dot{G} (\sigma_0 F + \omega_0 G) \\ \dot{\Delta} &= \dot{F} \left(1 - \frac{\vartheta_0}{\mu_0}\right) + \dot{G} \sigma_0 \end{aligned}$$

lassen sich  $\dot{F}$  und  $\dot{G}$  als Funktionen von  $F$  und  $G$  bestimmen. Eliminiert man  $\dot{F}$ , so ergibt sich

$$\dot{\Delta} [\Delta - (1 - F)] = \dot{G} [\sigma_0 F + \varepsilon_0 G] \quad (53)$$

Eliminiert man  $\dot{G}$ , wobei man noch  $\Delta$  durch (51) ersetzt, so folgt

$$\dot{\Delta} [\sigma_0 (1 - F) - \mu_0 G] = F [\sigma_0 F + \varepsilon_0 G]. \quad (54)$$

Ferner erhält man aus (13) und (43)

$$\sigma^2 = \frac{1}{\Delta^4} [2\mu_0 \Delta - \varrho_0 \Delta^2 - \vartheta_0].$$

Drückt man hierin  $\Delta$  durch (51),  $\Delta^2$  durch (47) und  $\vartheta_0$  durch (52) aus, so ergibt eine leichte Reduktion

$$\sigma^2 = \frac{(\sigma_0 F + \varepsilon_0 G)^2}{\Delta^4} \quad \text{und} \quad \sigma = \frac{\sigma_0 F + \varepsilon_0 G}{\Delta^2},$$

da wegen  $F_0 = 1$ ,  $G_0 = 0$ ,  $\Delta_0 = 1$  beim Ziehen der Quadratwurzel das positive

Zeichen zu nehmen ist. Da also

$$\dot{A} = \Delta\sigma = \frac{\sigma_0 F + \varepsilon_0 G}{\Delta},$$

so folgt aus (53, 54)

$$\dot{F} = \frac{1}{\Delta} [\sigma_0 (1 - F) - \mu_0 G]; \quad \dot{G} = 1 - \frac{1 - F}{\Delta}. \quad (55)$$

### 10. Geschlossene Entwicklung von $F$ und $G$

In Abschnitt 7 wurde gezeigt, daß man die zu einer formal vorgeschriebenen geschlossenen Entwicklung einer Invariante  $\varphi$  gehörige Anomalie  $q$  finden kann, wenn es gelingt,  $\dot{\varphi}$  als Funktion von  $\varphi$  auszudrücken. Das ist nach den Vorbereitungen des vorigen Abschnitts zunächst für  $F$  möglich. Zwar ist hierfür die erste der Formeln (55) ungeeignet, da sie noch  $F$  und  $G$  gleichzeitig enthält. Man kann aber jetzt  $G$  durch die Bahngleichung (52) eliminieren. Schreibt man diese in der Form

$$\mu_0^2 G^2 - 2 \mu_0 G \sigma_0 (1 - F) = \vartheta_0 - 2 F (\vartheta_0 - \mu_0) + F^2 (\vartheta_0 - 2 \mu_0),$$

so hat diese quadratische Gleichung für  $\mu_0 G$  die Lösungen

$$\mu_0 G = \sigma_0 (1 - F) \pm \sqrt{\omega_0 - 2 \varepsilon_0 F - \varrho_0 F^2}.$$

In Verbindung mit (55) erhält man also

$$\dot{F} = \pm \frac{1}{\Delta} \sqrt{\omega_0 - 2 \varepsilon_0 F - \varrho_0 F^2}.$$

Die Quellfunktion der gesuchten Anomalie ist dann  $\dot{q} = \dot{F}/F'$ , und wenn man wieder fordert, daß  $F(q)$  der Differentialgleichung  $F''' + \alpha^2 F' = 0$  genügen soll, also mit vorerst beliebigen Konstanten  $A$ ,  $B$ ,  $\alpha$

$$F' = \pm \alpha \sqrt{B^2 - (F - A)^2}$$

geschrieben werden kann, so findet man

$$\dot{q} = \frac{\sqrt{\varrho_0}}{\alpha \Delta} \sqrt{\frac{\omega_0 \varrho_0 + \varepsilon_0^2}{\varrho_0^2} - \left(F + \frac{\varepsilon_0}{\varrho_0}\right)^2 \frac{1}{B^2 - (F - A)^2}}.$$

Da nun  $\omega_0 \varrho_0 + \varepsilon_0^2 = (\mu_0 + \varepsilon_0)(\mu_0 - \varepsilon_0) + \varepsilon_0^2 = \mu_0^2$ , so kann man  $A = -\frac{\varepsilon_0}{\varrho_0}$ ,  $B = \frac{\mu_0}{\varrho_0}$ ,  $\alpha = r_0 \sqrt{\varrho_0} = \frac{1}{\sqrt{a}}$  setzen und erhält dann  $\dot{q} = \frac{1}{r_0 \Delta} = \frac{1}{r}$ , d. h. die

Entwicklung kann nach der gleichen Variablen  $q$  bzw.  $z = q/q_0 \tau$  vor sich gehen wie die von  $r$  und den übrigen Invarianten des Problems.

Es ist also auch

$$F(q) = c_0 F_0 + c_1 F'_0 q + c_2 (F''_0 + \alpha^2 F_0) q^2,$$



und da  $F_0 = 1$ ,  $F'_0 = r_0 \dot{F}_0 = 0$ ,  $F''_0 + \alpha^2 F_0 = \alpha^2 A = -r_0^2 \varepsilon_0$ , erhält man

$$F(q) = c_0 - c_2 r_0^2 \varepsilon_0 q^2 = 1 - c_2 \alpha^2 q^2 - c_2 r_0^2 \varepsilon_0 q^2$$

oder wegen  $r_0 q = z \tau$

$$F = 1 - c_2 (\varrho_0 + \varepsilon_0) z^2 \tau^2 = 1 - c_2 \xi_0 z^2 \quad (56)$$

$G(q)$  findet man sodann durch Integration der zweiten Formel (55):

$$G = \tau - \int_0^\tau \frac{1-F}{\Delta} d\tau \text{ oder, da } \frac{d\tau}{\Delta} = \frac{d\tau}{r} r_0 = r_0 dq; 1-F = c_2 \mu_0 z^2 \tau^2,$$

$$G = \tau - \int_0^q c_2 q^2 dq.$$

Nun ist aber wegen (29) allgemein  $\frac{d}{dq} (c_{\nu+1} q^{\nu+1}) = c_\nu q^\nu$ . Also ergibt sich

$$G = \tau - c_3 q^3 = \tau (1 - c_3 \xi_0 z^3). \quad (57)$$

Die sehr einfachen Formeln (56, 57) ersetzen die in der Bahnbestimmung sonst üblichen schlecht konvergierenden und in den höheren Ordnungen kompliziert gebauten Reihenentwicklungen (23) durch strenge Ausdrücke. In Verbindung mit der Hauptgleichung (40) und den Formeln (55) erlauben sie die direkte strenge Berechnung der lokalen Elemente des Himmelskörpers für jede beliebige Zeit aus den lokalen Elementen der Epoche, ohne daß, wie in der klassischen Theorie, der Umweg über die Kegelschnittelemente beschritten werden muß, und ohne daß Fallunterscheidungen oder Singularitäten auftreten. Damit ist die im ersten Abschnitt gestellte Aufgabe gelöst.

## 11. Die Bahnformen im Lichte der neuen Theorie

Durch die numerischen Werte der lokalen Invarianten zu irgendeiner Epoche  $t = t_0$  ist die geometrische Form der Bahn festgelegt, ebenso der Ort, den der Himmelskörper innerhalb der Bahn und in bezug auf deren charakteristische Punkte (Perihel und Aphel) zur Epoche einnimmt. Gleichfalls ist irgendein konkretes Problem der Ephemeridenrechnung, d. h. die Aufgabe, von Ort und Geschwindigkeit des Himmelskörpers zur Epoche  $t_0$  auf Ort und Geschwindigkeit zu irgendeiner anderen Zeit  $t = t_0 + \tau$  überzugehen, durch die drei lokalen Invarianten  $\sigma_0, \varepsilon_0, \varrho_0$  (oder ein anderes Tripel) und die Zwischenzeit  $\tau$  bestimmt. Dabei hängt die Hilfsvariable  $z$  als Lösung der Hauptgleichung nur von den Kombinationen

$$\eta_0 = \sigma_0 \tau, \quad \zeta_0 = \varepsilon_0 \tau^2, \quad \chi = \varrho_0 \tau^2$$

der lokalen Invarianten mit der Zwischenzeit ab.

Alle möglichen Aufgaben der Ephemeridenrechnung lassen sich daher durch die dreidimensionale Mannigfaltigkeit der Punkte im  $(\eta, \zeta, \chi)$ -Raum darstellen, und es läßt sich zeigen, wie sich diejenigen Gebiete dieses Raumes,

die den elliptischen, parabolischen und hyperbolischen Bahnformen zugehören, gegeneinander abgrenzen. Die Untersuchung der geometrischen und analytischen Eigenschaften dieser Mannigfaltigkeit, die der Verfasser (2) durchgeführt hat, und die einer eingehenden Diskussion der Hauptgleichung (40) gleichkommt, führt zu mathematisch sehr interessanten Ergebnissen — ins-

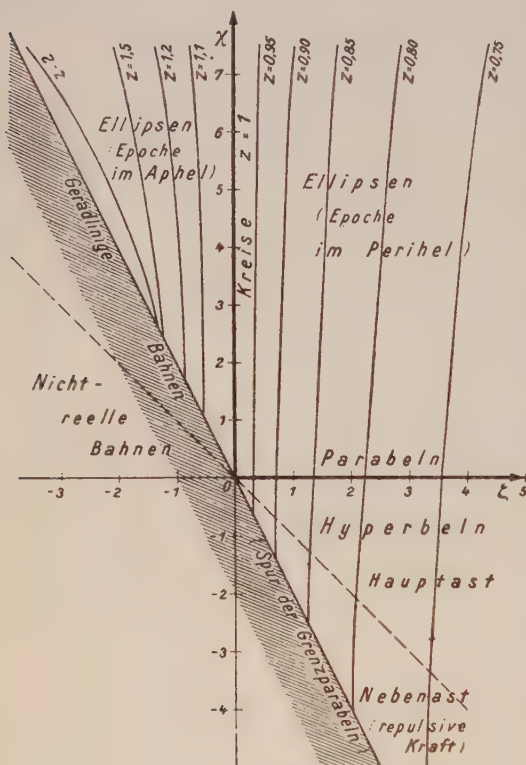


Abb. 2. Schnitt  $\eta = 0$  (Epoche in den Apsiden).

ja  $\sigma = \eta = 0$ . Die reellen Fälle dieses Aufgabenbereichs sind auf das Gebiet  $2\zeta + \chi \geq 0$  beschränkt, liegen also, wenn wir (Abb. 2) die  $\zeta$ -Achse als Abszissenachse, die  $\chi$ -Achse als Ordinatenachse bestimmen, oberhalb der durch den Nullpunkt gehenden Geraden  $2\zeta = -\chi$ , die im  $(\eta, \zeta, \chi)$ -Raum die Scheitellinie des parabolischen Zylinders  $2\zeta + \chi = \eta^2$  darstellt. Für alle Punkte dieser Grenzlinie selbst ist  $p = 0$ , d. h. es handelt sich dort um den Sonderfall geradliniger Bahnen. Alle Punkte der Abszissenachse ( $\chi = 0$ ) entsprechen Parabeln, während die Ordinatenachse ( $\zeta = 0$ ) die Kreisbahnfälle enthält. Die elliptischen Fälle ( $\varrho > 0$ ) liegen in der oberen, die hyperbolischen in der unteren Halbebene. Das reelle elliptische Gebiet wird durch die positive Ordinatenachse in zwei Teilgebiete zerlegt — rechts liegt wegen  $\varepsilon > 0$  die Epoche im Perihel, links im Aphel. Hingegen wird der hyperbolische Raum durch die Gerade  $\zeta + \chi = 0$  in zwei Teile aufgespalten. Auf dieser Geraden ist nämlich

besondere haben die Flächen  $z = \text{const}$  und ihre Enveloppe höchst bemerkenswerte Eigenschaften.

Es zeigt sich, daß alle Punkte des  $(\eta, \zeta, \chi)$ -Raumes, die reellen Aufgaben entsprechen, auf ein bestimmtes Gebiet, nämlich das Innere eines parabolischen Zylinders, beschränkt sind. Für reelle Bahnen ist nämlich der Parameter  $p = r^2 \dot{\theta} \geq 0$ . Wegen  $\dot{\theta} = 2\varepsilon + \varrho - \sigma^2$  muß also auch

$$2\zeta + \chi - \eta^2 \geq 0$$

sein. Man kann sich die Aufgabe des Studiums der Eigenschaften dieser dreidimensionalen Menge erleichtern, indem man ebene Schnitte durch den Raum legt. So enthält der Schnitt  $\eta = 0$ , d. h. also die  $\zeta, \chi$ -Ebene, alle diejenigen speziellen Aufgaben der Ephemeridenrechnung, die von dem Zeitpunkt des Durchgangs des Himmelskörpers durch das Perihel oder das Aphel seiner Bahn als Epoche ausgehen, denn für diese ist

$\varepsilon + \varrho = \mu = 0$ , d. h.  $r = \infty$ ; hier handelt es sich um den Grenzfall ganz im Unendlichen verlaufender Bahnen. Unterhalb dieser singulären Linie ist  $\mu$  negativ; da aber  $r$  wesentlich positiv ist, kann man diese Fälle den Bewegungen zuordnen, die anstatt (11) der Differentialgleichung

$$\ddot{p} = \mu p, \mu = r^{-3}$$

gehören, d. h. die unter der Wirkung einer repulsiven Kraft zustande kommen. Die Bahnkurve entspricht dem zweiten Hyperbelast, der um den leeren Brennpunkt gekrümmt ist.

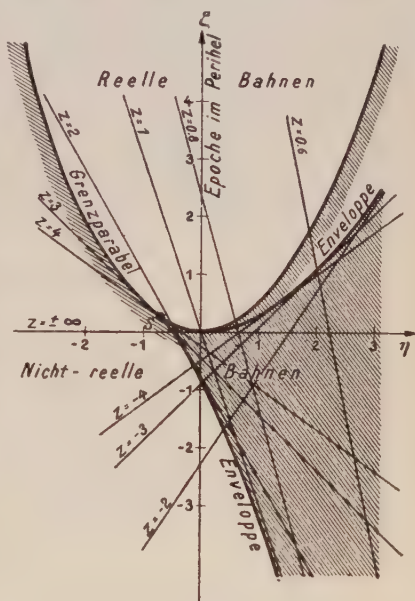
In diese Figur sind nun die Spuren der Flächen  $z = \text{const}$  eingezeichnet. Die Linie  $z = 1$  fällt natürlich mit der  $\chi$ -Achse, dem Ort der Kreisbahnfälle, zusammen. In der für die Praxis besonders wichtigen rechten Halbebene ist überall  $z < 1$ , und die Kurven  $z = \text{const}$  sind der  $\chi$ -Achse nahezu parallel und in deren näherer Umgebung nur wenig gekrümmt. Sie gehen stetig aus dem elliptischen in den hyperbolischen Raum über, wodurch sehr anschaulich demonstriert wird, daß für die neue Theorie der Parabelfall keine Singularität hervorruft. Die Kurven  $z = \text{const}$  überdecken die Halbebene der reellen Bahnen überall eindeutig und stetig und drängen sich nur an einigen ausgezeichneten Punkten der Grenzlinie gegen das imaginäre Gebiet stärker zusammen. Auf der Grenzlinie selbst, wie überhaupt auf der zylindrischen Grenzfläche im  $(\eta, \zeta, \chi)$ -Raum, gibt es singuläre Stellen, über deren Theorie man in (2) nachlesen möge.

Die Flächen  $\chi = \chi_0 = \text{const}$ , auf denen sich das Gebiet der reellen Bahnen als das Innere einer Parabel  $2\zeta + \chi_0 = \eta^2$  abzeichnet, enthalten die Kurven  $z = \text{const}$  in Gestalt der Geradenscharen

$$1 = z + c_2 \eta z^2 + c_3 \zeta z^3,$$

da ja für  $z = \text{const}$  und  $\chi = \text{const}$  auch die von  $\chi z^2$  abhängigen  $c$ -Funktionen konstant werden. Diese Scharen haben für jeden Schnitt  $\chi = \text{const}$  eine ganz im Imaginären verlaufende Enveloppe, die mit der „Grenzparabel“ nur gewisse isolierte Punkte gemeinsam hat. Abb. 3 zeigt als Beispiel den Schnitt  $\chi = 0$ , der die Gesamtheit aller parabolischen Bahnfälle repräsentiert. In ihm hat die Geradenschar

$$1 = z + \frac{1}{2} \eta z^2 + \frac{1}{6} \zeta z^3$$





mit dem Parameter  $z$  die Enveloppe

$$\zeta = -\frac{4+9\eta}{9} \pm \frac{4}{9} \sqrt{\left(1 + \frac{3}{2}\eta\right)^3},$$

eine Neillsche Parabel mit der auf der Grenzparabel  $2\zeta = \eta^2$  liegenden Spitze  $S\left(\eta = -\frac{2}{3}, \zeta = \frac{2}{9}\right)$ , die außerdem die Grenzparabel im Koordinatenursprung berührt. Beim Abwickeln der Geraden  $z = \text{const}$  als Tangenten der Enveloppe lehrt schon der Augenschein, daß das Innere der Parabel, also das Gebiet der reellen Bahnen, von der Schar einfach durchsetzt wird, so daß zu jedem Punkt dieses Gebietes eine und nur eine Lösung  $z$  der Hauptgleichung gehört. Hingegen gehen durch jeden Punkt im Innern der Enveloppe, das ganz in das Gebiet der nichtreellen Bahnen fällt, drei Tangenten. Für diese in der Wirklichkeit nicht vorkommenden Anfangsbedingungen  $\eta, \zeta$  würde die kubische Hauptgleichung drei reelle Lösungen besitzen (casus irreducibilis).

Die sehr viel kompliziertere Analyse des übrigen  $(\eta, \zeta, \chi)$ -Raumes, namentlich des elliptischen Teiles, den man durch das Studium der Schnitte  $\chi = \text{const} > 0$  behandeln kann, hängt sehr eng mit den mathematischen Eigenschaften der Funktionen  $c, (\chi z^2)$  zusammen.

## 12. Zentralbewegungen

Der im Vorhergehenden aufgezeichnete Gedankengang, der sich aus dem Versuch ergeben hat, die Lösung gewisser astronomischer Probleme in eine von der Praxis geforderte Form zu bringen, geht von ganz allgemeinen Gesichtspunkten aus, und es liegt daher nahe, ihn auch auf andere Aufgaben der theoretischen Mechanik anzuwenden. Hier soll zunächst der Versuch gemacht werden, ihn auf den Fall beliebiger Zentralbewegungen auszudehnen, die unter dem Einfluß von Kräften vor sich gehen, deren Größe einer beliebigen Funktion des Abstandes proportional ist. Bekanntlich existiert dann immer eine Kräftefunktion  $U(r)$ , und die Bewegung des angezogenen (oder im Falle repulsiver Kräfte abgestoßenen) Körpers um das Kraftzentrum genügt der Differentialgleichung

$$\ddot{p} = \text{grad } U = \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} p,$$

aus der

$$\begin{aligned} [p\ddot{p}] &= [p \text{ grad } U] = 0 \\ (\dot{p}\ddot{p}) &= (\dot{p} \text{ grad } U) = \dot{U} \end{aligned}$$

und durch Integration dieser Gleichungen

$$\begin{aligned} [p\dot{p}] &= g = \text{const}; \quad |g| = g = r^2 \dot{v} \quad (\text{Flächensatz}) \\ \dot{p}^2 &= 2U - h; \quad h = \text{const} \quad (\text{Energiesatz}) \end{aligned}$$

folgt. Auch in diesem „verallgemeinerten Zweikörperproblem“ läßt sich die Bewegung durch die drei Invarianten

$$(pp) = r^2; \quad (p\dot{p}) = r^2\sigma = x\dot{x} + y\dot{y} + z\dot{z}; \quad (\dot{p}\dot{p}) = r^2\omega = \dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2$$

vollständig beschreiben, sofern man die Orientierung der Bahn in bezug auf das Koordinatensystem  $(x, y, z)$  noch offen läßt. Man findet, ähnlich wie in Abschnitt 4, wenn man Ableitungen nach  $r$  durch Indizes bezeichnet und

$$\varphi(r) = \frac{1}{r} U_r, \text{ also } \ddot{\mathbf{p}} = \varphi(r) \mathbf{p}$$

schreibt,

$$\dot{r} = r\sigma; \dot{\sigma} = \omega + \varphi - 2\sigma^2; \dot{\omega} = -2\sigma(\omega - \varphi); \dot{\varphi} = r\varphi_r\sigma.$$

Führt man ferner die zusammengesetzten Invarianten

$$\varepsilon = \varphi + \omega; \varrho = \frac{2U}{r^2} - \omega; \vartheta = \omega - \sigma^2$$

ein, so findet man

$$\dot{\varrho} = -2\varrho\sigma; \dot{\vartheta} = -4\vartheta\sigma$$

und daraus, wie früher,

$$r^2\varrho = h; \quad r^4\vartheta = g^2$$

als Ausdrücke für das Energie- und das Flächenintegral. Für die wahre Anomalie  $v$ , d. h. den Winkel zwischen dem Ortsvektor  $\mathbf{p}$  und einer geeignet vorgegebenen festen Richtung in der Bahnebene  $g = \text{const}$ , gilt immer

$$\dot{v} = \sqrt{\vartheta} = \frac{g}{r^2}. \quad (58)$$

Nun sei  $\Phi(r)$  eine Funktion von  $r$ , deren Bestimmung als Funktion der Zeit verlangt werde. Es sei ferner eine Anomalie  $q(\tau)$  gesucht, so daß  $\Phi(q)$  geschlossene Form erhält, und es ist schließlich die Frage zu klären, ob und unter welchen Umständen die Hauptgleichung  $H(q, \tau) = 0$  ebenfalls geschlossene Form annimmt.

Wir dürfen uns dabei stets auf die Annahme beschränken, daß  $\Phi(q)$  einer Differentialgleichung

$$\Phi''' + \alpha^2\Phi' = 0 \quad (59)$$

genügt, da ja das Problem durch drei unabhängige Konstante als Anfangsbedingungen, etwa die drei Invarianten  $r_0, \sigma_0, \varepsilon_0$  der Epoche  $q = 0$ , determiniert ist. Der konstante Parameter  $\alpha$  wird sich, je nach den speziellen Bedingungen des Problems, d. h. je nach der Form der charakteristischen Funktion  $\varphi(r)$ , als unabhängig oder als abhängig von den Integrationskonstanten  $g$  und  $h$  erweisen. Ist das erstere der Fall, so wird die Lösung der Differentialgleichung (59), je nachdem  $\alpha^2 \gtrless 0$ , in einer der drei Formen (32) geschrieben werden können, die dann die allgemeine Lösung des Problems ohne weitere Fallunterscheidungen darstellt. Ist dagegen  $\alpha^2$  von  $h$  abhängig, das seiner Natur nach (im Gegensatz zu  $g$ , das man ohne Einschränkung der Allgemeinheit immer als wesentlich positiv ansehen darf) verschiedener Vorzeichen fähig ist, so ist die Unterscheidung elliptischer, parabolischer und hyperbolischer Lösungen nicht zu umgehen. In diesem Falle läßt sich aber die Taylorsche Entwicklung  $\Phi(q)$  um die Epoche  $q = 0$  mit Hilfe der  $c$ -Funktionen nach dem früher beschriebenen Verfahren stets in die endliche, reelle

und von Fallunterscheidungen freie Form

$$\Phi(q) = c_0 \Phi_0 + c_1 \Phi'_0 q + c_2 (\Phi''_0 + a^2 \Phi_0) q^2$$

bringen, in der die  $c$ -Funktionen das stets reelle Argument  $(\alpha q)^2$  haben. Die Hauptgleichung leitet man aus der Beziehung

$$q = \frac{\dot{\Phi}}{\Phi'} = \frac{\Phi_r \dot{r}}{\Phi'} = \frac{\Phi_r r \sigma}{\Phi'}$$

ab, wobei

$$\sigma = \sqrt{\omega - \vartheta} = \sqrt{\frac{2U}{r^2} - \frac{h}{r^2} - \frac{g^2}{r^4}}$$

und

$$\Phi' = \alpha \sqrt{B^2 - (\Phi - A)^2}$$

gesetzt werden kann, so daß

$$\dot{q} = \frac{\Phi_r}{r} F(r) = \frac{\Phi_r}{\alpha r} \sqrt{\frac{(2U - h)r^2 - g^2}{B^2 - (\Phi - A)^2}} \quad (60)$$

wird. Damit die Quellfunktion  $f(\tau) = \dot{q}$  die Bedingungen des Abschnitts 6 erfüllt, müßte  $F(r)$  eine stets reelle Funktion sein, die für jedes  $r$  das Vorzeichen von  $\Phi_r$  hat.

Es besteht also das Problem, die noch frei verfügbaren Funktionen  $\Phi$  und  $F$  so zu definieren, daß die Identität

$$\alpha^2 F^2 [B^2 - (\Phi - A)^2] \equiv (2U - h)r^2 - g^2 \quad (61)$$

erfüllt ist, eine Aufgabe, die für rationales  $U(r)$  immer durch rationale Ausdrücke für  $\Phi(r)$  und  $F^2(r)$  lösbar ist, wenn man die beiderseits auftretenden Konstanten in geeigneter Weise miteinander in Beziehung setzt. Die Unbestimmtheit des Problems bringt es mit sich, daß immer mehrere, durchweg zwei, gleichberechtigte Lösungen vorhanden sind. Die Hauptgleichung erhält man immer in Form des Integrals

$$\tau = \int_0^q \frac{r dq}{\Phi_r \cdot F(r)},$$

das aber nur ausnahmsweise durch bekannte Funktionen ausführbar ist; anderenfalls ist man auf Reihenentwicklungen oder die Methoden der numerischen Integration angewiesen, um den Zusammenhang zwischen  $\tau$  und  $q$  in eine praktisch verwertbare Form zu bringen.

Wir wollen hier den besonders interessanten Fall diskutieren, daß die Kräftefunktion einer Potenz von  $r$  proportional ist. Aus

$$U(r) = \kappa r^s \quad (s \neq 0)$$

ergibt sich das Kraftgesetz

$$K(r) = \kappa s r^{s-1}; \quad \varphi(r) = \kappa s r^{s-2}.$$



Wenn wir durch passende Wahl der Zeiteinheit dafür sorgen, daß  $\kappa s = \mp 1$  wird, und wenn wir  $n = s - 1$  setzen, so wird

$$K(r) = \mp r^n; \quad \varphi(r) = \mp r^{n-1}; \quad 2Ur^2 = \mp \frac{2}{n+1} r^{n+3} \quad (n \neq -1).$$

Das obere Zeichen entspricht dabei einer attraktiven, das untere einer repulsiven Zentralkraft. Wir beschränken uns hier auf den ersteren Fall. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit können wir ferner  $\Phi = r^k$  setzen.

Mit dem einfachen Ansatz  $F = r^m$  lassen sich dann zunächst die drei Fälle  $n = 1, -2$  und  $-5$  erledigen. Die Identität

$$\alpha^2 r^{2m} [B^2 - A^2 + 2Ar^k - r^{2k}] \equiv -[g^2 + hr^2 + \frac{2}{n+1} r^{n+3}] \quad (62)$$

läßt sich durch passende Wahl der Konstanten der linken Seite immer dann erfüllen, wenn die rechts vorkommenden Exponenten von  $r$ , die Zahlen 0, 2,  $n+3$ , in irgendeiner Anordnung aufeinanderfolgende Glieder einer arithmetischen Folge darstellen, was offensichtlich nur dann der Fall ist, wenn  $n+3$  einen der Werte  $-2, 1$  oder  $4$  annimmt. Für die Konstanten  $k$  und  $m$  ergeben sich in diesen drei Fällen je zwei Möglichkeiten:

- 1) für  $n = 1$ : a)  $k = 2, m = 0$ , b)  $k = -2, m = 2$
- 2) für  $n = -2$ : a)  $k = 1, m = 0$ , b)  $k = -1, m = 1$
- 3) für  $n = -5$ : a)  $k = 2, m = -1$ , b)  $k = -2, m = 1$ .

Durch Vergleich der Koeffizienten gleicher Potenzen von  $r$  auf beiden Seiten der Identität (62) erhält man dann folgende Werte der Konstanten  $\alpha^2, A, B$  und der Quellfunktion  $\dot{q}$ :

$n$	$\Phi(r)$	$F(r)$	$\alpha^2$	$A$	$B$	$\dot{q}$
1	(a) $r^2$	1	1	$-\frac{h}{2}$	$\sqrt{\frac{h^2}{4} - g^2}$	2
	(b) $\frac{1}{r^2}$	$r^2$	$g^2$	$-\frac{h}{2g^2}$	$\frac{1}{g^2} \sqrt{\frac{h^2}{4} - g^2}$	$\frac{2}{r^2}$
-2	(a) $r$	1	$h$	$\frac{1}{h}$	$\frac{1}{h} \sqrt{1 - hg^2}$	$\frac{1}{r}$
	(b) $\frac{1}{r}$	$r$	$g^2$	$\frac{1}{g^2}$	$\frac{1}{g^2} \sqrt{1 - hg^2}$	$\frac{1}{r^2}$
-5	(a) $r^2$	$\frac{1}{r}$	$h$	$-\frac{g^2}{2h}$	$\frac{g^2}{2h} \sqrt{1 + \frac{2h}{g^4}}$	$\frac{2}{r}$
	(b) $\frac{1}{r^2}$	$r$	$-\frac{1}{2}$	$g^2$	$g^2 \sqrt{1 + \frac{2h}{g^4}}$	$\frac{2}{r^3}$

Der Fall  $n = 1$  (Kraft proportional dem Abstand) betrifft die aus der Theorie der elastischen Schwingungen bekannte harmonische Bewegung. Geschlossene Darstellungen ergeben sich für  $r^2$  und  $r^{-2}$ , und zwar beide Male in elliptischer Form, da stets  $\alpha^2 > 0$ . Im ersten Falle lautet die Hauptgleichung  $q = 2\tau$ , im zweiten Falle, wo  $\alpha = g$ , ist

$$\alpha \dot{q} = 2 \frac{g}{r^2},$$

also wegen (58)  $\alpha q = 2(v - v_0)$ . Tatsächlich erfolgt die Bewegung in einer Ellipse mit dem Kraftzentrum im Mittelpunkt. Bezeichnen wir die Halbachsen der Ellipse mit  $a$  und  $b$ , so folgt aus der Parameterdarstellung

$$x = a \cos \tau, \quad y = b \sin \tau, \quad r^2 = x^2 + y^2$$

die Formel

$$r^2 = \frac{a^2 + b^2}{2} + \frac{a^2 - b^2}{2} \cos 2\tau,$$

während die Mittelpunktsleichung der Ellipse,

$$b^2 x^2 + a^2 y^2 = a^2 b^2; \quad x = r \cos v, \quad y = r \sin v$$

auf die dem Fall (b) entsprechende Darstellung

$$\frac{1}{r^2} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2} \right) \cos 2v$$

führt. Die zugehörige Hauptgleichung, deren Integralform

$$\tau = \frac{1}{2} \int_0^q r^2 dq = \frac{1}{2} \int_0^q \frac{dq}{A + B \cos \alpha q}$$

lautet, geht nach Ausführung der Integration in

$$\tau = \arctg \left( \sqrt{\frac{A-B}{A+B}} \operatorname{tg} \frac{\alpha q}{2} \right)$$

über.

Der Fall  $n = -2$  (Kraft umgekehrt proportional dem Quadrat des Abstandes) entspricht dem Newtonschen Gravitationsgesetz, für das die klassische Theorie die beiden geschlossenen Darstellungen

$$\left. \begin{aligned} \text{(a)} \quad r &= a(1 - e \cos \alpha q); \quad \alpha q = E \text{ (ellipt. Form)} \\ \text{(b)} \quad \frac{1}{r} &= \frac{1}{p}(1 + e \cos \alpha q); \quad \alpha q = v \end{aligned} \right\} \quad (63)$$

kennt, die den Unterfällen (a) und (b) unserer Zusammenstellung entsprechen. In (a) kann  $\alpha^2 = h$  auch null oder negativ sein, da die Energiekonstante nun der Realitätsbedingung  $h < \frac{1}{g^2}$  unterworfen ist. Infolgedessen treten hier

die bekannten Fallunterscheidungen auf, die zu den vorstehenden Untersuchungen Anlaß gegeben haben. Die Hauptgleichung

$$\tau = \int_0^q r dq$$

führt nach Ausführung der Integration auf (40). In (b) ist  $\alpha^2 > 0$ , so daß  $1/r$  unabhängig vom Bahntyp in der elliptischen Form (63b) geschrieben werden

kann. Die Hauptgleichung führt wegen (58) auf  $\alpha \dot{q} = \frac{g}{r^2} = \dot{v}$ , so daß (63b) der Bahngleichung in Polarkoordinaten entspricht.

Der dritte Fall ( $n = -5$ ; Kraft der fünften Potenz des Abstandes umgekehrt proportional) hat kein physikalisches Analogon und ist daher nur mathematisch interessant. Er liefert ebenso wie die harmonische Bewegung geschlossene Darstellungen für  $r^2$  und  $r^{-2}$ . Dagegen führt die Hauptgleichung in beiden Fällen auf elliptische Integrale, und auch die Bahngleichung  $r = r(v)$  läßt sich nur durch ein solches ausdrücken. Als Bahnformen erhält man im allgemeinen Spiralen, die im Koordinatenursprung münden. Nur für spezielle Anfangsbedingungen ergeben sich geschlossene Bahnkurven [vgl. (6)].

In ähnlicher Weise lassen sich auch andere Kraftgesetze dieser Art behandeln. So erledigt man z. B. die Fälle  $n = -3$  und  $n = -7$  mit  $\Phi = r^2$  und  $F = 1/\sqrt{1+r^2}$  bzw.  $F = \frac{1}{r^2} \sqrt{1+\gamma r^2}$  (wo  $\gamma$  die Lösung der kubischen Gleichung  $\gamma^3 - 3g^2\gamma + 3h = 0$  bedeutet). Die Hauptgleichung führt in diesen und ähnlichen Fällen stets auf elliptische oder hyperelliptische Integrale, und nur unter besonderen Anfangsbedingungen sind geschlossene Bahnkurven möglich. Anscheinend sind die beiden aus der Physik bekannten Kraftgesetze  $n = 1$  und  $n = -2$  die einzigen dieses Typus, bei denen man mit einfacheren mathematischen Hilfsmitteln auskommt.

### 13. Das Zweikörperproblem der allgemeinen Relativitätstheorie

Die Frage, ob die Newtonsche Kräftefunktion  $U = r^{-1}$  noch einer Korrektur bedarf, ist oft behandelt worden. Fügt man diesem Ausdruck noch ein kleines Zusatzglied proportional  $r^{-2}$  oder  $r^{-3}$  hinzu, so ergeben sich Kegelschnitte, deren Apsiden langsam fortschreitende Bewegung zeigen, wie sie sich in der Erfahrung an einer durch die Störungstheorie nicht erklärbaren überschüssigen Perihelbewegung des Planeten Merkur um rund 40 Bogensekunden im Jahrhundert zu erkennen gibt. Setzen wir z. B.

$$U = \frac{1}{r} + \frac{\beta}{r^3},$$

so erhält die Identität (61) mit

$$\Phi = \frac{1}{r}, \quad F = r \sqrt{1 + \frac{v}{r}}$$

die sinnvolle Gestalt

$$\alpha^2 \left( B^2 - A^2 + 2 \frac{A}{r} - \frac{1}{r^2} \right) \left( 1 + \frac{v}{r} \right) \equiv \frac{1}{r^2} \left( 2r + 2 \frac{\beta}{r} - hr^2 - g^2 \right).$$



Durch Koeffizientenvergleichung ergibt sich

$$\alpha^2 (B^2 - A^2) = -h; \quad \alpha^2 [2A + v(B^2 - A^2)] = 2; \quad \alpha^2 (1 - 2Av) = g^2; \\ \alpha^2 v = -2\beta,$$

woraus  $\alpha^2$ ,  $v$ ,  $A$ ,  $B$  bestimmt werden können. Für sehr kleines  $\beta$  wird, unter Vernachlässigung höherer Potenzen,

$$\alpha = g \left( 1 - \frac{2\beta}{g^4} \right); \quad v = -\frac{2\beta}{g^2}$$

und die Quellfunktion

$$\dot{q} = \frac{1}{r^2} \sqrt{1 + \frac{v}{r}} \sim \frac{1}{r^2} \left( 1 - \frac{\beta}{rg^2} \right).$$

Es ist dann bis auf Glieder zweiter und höherer Ordnung

$$\alpha \dot{q} = \frac{g}{r^2} \left[ 1 - \frac{\beta}{g^2} \left( \frac{2}{g^2} + \frac{1}{r} \right) \right].$$

Andererseits liefert der Flächensatz (58) für die zeitliche Änderung der wahren Anomalie

$$\dot{v} = \frac{g}{r^2}.$$

Die Anomalie  $\alpha q$  in der periodischen Bewegung

$$\frac{1}{r} = A + B \cos \alpha q$$

schreitet also, wenn  $\beta > 0$ , stets langsamer vorwärts als die auf ein festes Koordinatensystem bezüglich wahre Anomalie  $v$ .

Um den Betrag der Perihelbewegung bei Planeten abzuschätzen, die sich in schwach exzentrischen Bahnen bewegen, setzen wir für  $\dot{v}$  und  $\alpha \dot{q}$  die über ganze Umläufe genommenen Mittelwerte

$$\bar{\dot{v}} = \frac{V\bar{p}}{a^2}; \quad \alpha \bar{\dot{q}} = \frac{V\bar{p}}{a^2} \left[ 1 - \frac{\beta}{p} \left( \frac{2}{p} + \frac{1}{a} \right) \right] \sim \frac{V\bar{p}}{a^2} \left( 1 - \frac{3\beta}{ap} \right)$$

und finden, wenn wir mit  $T_a$  die auf das Bahnperihel bezogene anomalistische Umlaufszeit und mit  $T$  die siderische Umlaufzeit bezeichnen,

$$\bar{\dot{v}} T = 2\pi; \quad \alpha \bar{\dot{q}} T_a = 2\pi; \quad \bar{\dot{v}} T_a = 2\pi + \psi.$$

Dabei ist  $\psi$  die Perihelverschiebung nach einem Umlauf, und es folgt

$$\psi = T_a (\bar{\dot{v}} - \alpha \bar{\dot{q}}) = \frac{2\pi}{\alpha \bar{\dot{q}}} (\bar{\dot{v}} - \alpha \bar{\dot{q}}) = \frac{6\pi\beta}{ap}.$$

In der allgemeinen Relativitätstheorie ist  $\beta = \frac{p}{c^2}$ , wo  $c$  die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. In den hier (vgl. Abschnitt 2) zugrunde gelegten Einheiten der

Länge und der Zeit ist  $c = 10074,2 \text{ AE}$  in 58,13244 Tagen. Für den Planeten Merkur ist  $a = 0,3871$ , die siderische Umlaufszeit  $T = a^{\frac{3}{2}}$  Jahre. Für die Perihelverschiebung in 100 Jahren ergibt sich demnach

$$\delta \tilde{\omega} = \psi \cdot \frac{100}{T \cdot \sin 1''} = \frac{600 \pi}{c^2 \cdot a^{\frac{3}{2}}} \cdot 206\,265'' = 41,1''.$$

#### 14. Gestörte Bahnen

Im Sonnensystem sind die störenden Kräfte der großen Planeten, durch die die Bahnen der Planetoiden und Kometen deformiert werden, meist so klein, daß man die Kegelschnittsbahnen des ungestörten Zweikörperproblems stets als gute erste Näherung ansehen kann. Die in Abschnitt 1—11 entwickelte Theorie kann also fast immer als Ausgangsbasis für die Berechnung von gestörten Ephemeriden dienen. Allerdings kann hier der Formalismus der obigen Theorie nicht einfach übernommen werden, wie dies im Falle beliebiger Zentralbewegungen möglich war. Die gestörte Bewegung eines Himmelskörpers ist keine Zentralbewegung, da neben der stets auf die Sonne gerichteten Hauptkomponente der Anziehungskraft noch andere, wenn auch viel schwächere Komponenten existieren, die auf die störenden Planeten zielen. Der Satz von der konstanten Flächengeschwindigkeit, der an Zentralkräfte gebunden ist, verliert also hier seine Gültigkeit. Selbst in dem sehr vereinfachten Fall des „restringierten Dreikörperproblems“, in dem ein masseloser Planetoid sich in der Bahnebene des störenden Planeten bewegt, der seinerseits in einer Kreisbahn um die Sonne läuft, ist von den vier Integralen, die dieses stark schematisierte Problem erfordert, nur ein einziges bekannt: das Jacobische Integral. Alle früheren Überlegungen, die wie die des Abschnitts 7 auf der Kenntnis dieser Integrale beruhen, sind daher selbst in diesem relativ einfachen Fall nicht anwendbar. Genauer formuliert: es ist zwar denkbar, irgendeine Invariante des Problems, etwa den Abstand  $r$  des gestörten Planeten von der Sonne, als geschlossenen Ausdruck in einer Anomalie  $q$  zu schreiben, aber es ist dann nicht mehr ohne weiteres möglich, dieses  $q$  durch einfache Quadratur als Funktion der Zeit zu bestimmen. Dagegen ist der umgekehrte Weg gangbar: die Quellfunktion  $\dot{q}$  als Funktion der Zeit oder auch als Funktion von  $r$  vorzugeben und mit ihrer Hilfe die TAYLORSche Entwicklung von  $r$  und den anderen Invarianten nach der Zeit in eine solche nach  $q$  umzuwandeln. Nur wird man mit dieser Methode keine geschlossene Entwicklung erzielen, sondern sich mit mehr oder weniger gut konvergierenden Reihen zufrieden geben müssen.

Im allgemeinen Dreikörperproblem ist die Anzahl der unabhängigen lokalen Invarianten neun, da die geometrische Figur, die aus den auf die Sonne als Hauptkörper des Systems bezogenen Orts- und Geschwindigkeitsvektoren der beiden übrigen Körper besteht, durch neun Stücke bestimmbar ist. Im restringierten Problem sind dagegen vier Invarianten ausreichend: Orts- und Geschwindigkeitsvektor des störenden Planeten sind konstant und stehen stets aufeinander senkrecht. Es ist also, da der Vorgang sich in der durch diese beiden bekannten Vektoren bestimmten Ebene abspielt, außer den

drei Invarianten, die das Vektorendreieck des gestörten Planeten bestimmen, nur noch eine weitere Größe, etwa der Winkel  $\varphi$  zwischen den Ortsvektoren beider Planeten, erforderlich.

Bezeichnet man mit  $\mathbf{p}(x, y)$  und  $\mathbf{p}_1(x_1, y_1)$  die auf die Sonne bezüglichen Ortsvektoren des gestörten und des ungestörten Planeten, mit  $r$  und  $r_1$  ihre Beträge (wobei man durch zweckmäßige Wahl der Längeneinheit dafür sorgt, daß  $r_1 = 1$  ist), mit  $m$  die Masse des störenden Planeten (die selbst im Falle Jupiter  $< 10^{-3}$  ist), so lauten die Bewegungsgleichungen

$$\left. \begin{aligned} \ddot{\mathbf{p}} &= -\frac{\mathbf{p}}{r^3} - m \left( \frac{\mathbf{p} - \mathbf{p}_1}{s^3} + \mathbf{p}_1 \right) \\ \ddot{\mathbf{p}}_1 &= -(1+m)\mathbf{p}_1, \end{aligned} \right\} \quad (64)$$

wobei

$$s^2 = 1 + r^2 - 2r \cos \varphi.$$

Es läßt sich dann die TAYLORSche Entwicklung irgendeiner Invariante, z. B.

$$r(\tau) = r_0 + \dot{r}_0 \tau + \ddot{r}_0 \frac{\tau^2}{2!} + \ddot{\ddot{r}}_0 \frac{\tau^3}{3!} + \dots \quad (65)$$

durchführen, wenn man aus

$$r\dot{r} = x\dot{x} + y\dot{y}, \quad s\dot{s} = (x - x_1)(\dot{x} - \dot{x}_1) + (y - y_1)(\dot{y} - \dot{y}_1)$$

die Ableitungen  $\dot{r}$ ,  $\ddot{r}$ ,  $\ddot{\ddot{r}}$ , ... durch fortgesetzte Differentiation bestimmt, wobei man auftretende zweite Ableitungen von  $x, y, \dots$  durch (64) eliminiert. Man stellt dabei leicht fest, daß alle vorkommenden Ausdrücke durch die Invarianten  $r, V, \delta, \varphi$  (Abb. 4) oder durch irgendein gleichwertiges System von vier Funktionen dieser Invarianten, etwa

$$(\mathbf{p}_1 \mathbf{p}) = r \cos \varphi \quad \langle \mathbf{p}_1 \dot{\mathbf{p}} \rangle = r \sin \varphi$$

$$(\dot{\mathbf{p}} \dot{\mathbf{p}}) = r V \cos \delta \quad \langle \dot{\mathbf{p}} \dot{\mathbf{p}} \rangle = r V \sin \delta$$

darstellbar sind.

Die Reihenentwicklung (65) oder die entsprechenden Reihen für  $x(\tau), y(\tau)$ , die man etwa bei Bahnverbesserungen mit

Einschluß der Störungen verwenden könnte, haben den Nachteil, daß die höheren Glieder nicht nur sehr kompliziert gebaut, sondern auch noch mit den aus der ungestörten Bewegung stammenden Anteilen belastet sind. Diese lassen sich aber in gleicher Weise wie früher auf die ersten drei Glieder werfen, wenn man mit der Quellfunktion  $\dot{q} = \frac{1}{r}$  eine neue Variable  $q$  einführt und in der Entwicklung

$$r(q) = r_0 + r'_0 q + r''_0 \frac{q^2}{2!} + r'''_0 \frac{q^3}{3!} + \dots$$

die einzelnen Glieder mit den Einheitsfaktoren

$$1 = n! [c_n + (\alpha q)^2 c_{n+2}]; \quad c_n = c_n [(\alpha q)^2]; \quad \alpha^2 = \frac{2}{r} - V^2$$

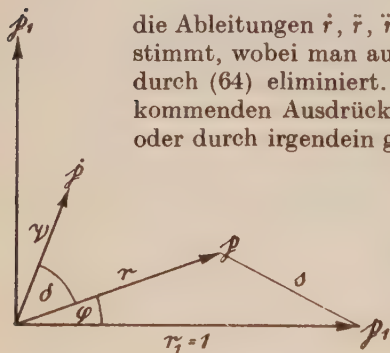


Abb. 4.



multipliziert. Es wird dann

$$r(q) = c_0 r_0 + c_1 r'_0 q + c_2 (r''_0 + a^2 r_0) q^2 + c_3 (r'''_0 + a^2 r'_0) q^3 + \dots,$$

wobei zum Unterschied gegen früher die Glieder dritter und höherer Ordnung nicht verschwinden, wohl aber nur noch Größen von der Ordnung der störenden Masse enthalten. Das gleiche gilt für die Hauptgleichung, die nun die Form einer unendlichen Reihe

$$1 = z + a_2 z^2 + a_3 z^3 + a_4 z^4 + \dots$$

erhält, in der die Glieder von der vierten Ordnung an die kleine Masse  $m$  als Faktor enthalten und daher bei der ersten Näherungsrechnung vernachlässigt werden können.

Ohne diese Dinge hier explizite auszuführen, will ich noch bemerken, daß verschiedene Varianten des eben geschilderten Verfahrens möglich sind. So kann man  $\alpha$ , das in der oben gegebenen Form nicht konstant ist, durch einen anderen Ausdruck ersetzen, der sich aus dem JACOBISCHEN Integral ableiten läßt. Definiert man nämlich die Größe  $q$  durch

$$r^2 q = \frac{2}{r} - (\dot{x}^2 + \dot{y}^2) + 2[(x\dot{y} - y\dot{x}) - (x_0\dot{y}_0 - y_0\dot{x}_0)] + \\ + 2m \left[ \frac{1}{s} - (xx_1 + yy_1) \right],$$

so findet man, wie durch Differenzieren leicht nachgewiesen werden kann,

$$r^2 q = \text{const.}$$

Setzt man also  $\alpha^2 = r^2 q$ , so ergibt sich eine neue Entwicklung, in der  $\alpha$  konstant ist. Ferner kann man auch statt  $\dot{q} = \frac{1}{r}$  andere Quellfunktionen benutzen, sofern sie sich von jener nur um Glieder von der Ordnung der störenden Masse unterscheiden. Hierbei könnte folgende Überlegung von Nutzen sein:

Im ungestörten Zweikörperproblem ist  $U = \frac{1}{r}$ , d. h. die Quellfunktion der das Problem lösenden Anomalie ist mit der Kräftefunktion identisch. Im restringierten Dreikörperproblem ist die für die Bewegung des gestörten Körpers gültige Kräftefunktion

$$U = \frac{1}{r} + m \left[ \frac{1}{s} - (xx_1 + yy_1) \right].$$

Die Aufgabe, mit Hilfe von  $\dot{q} = U$  eine Entwicklung von  $r$  oder auch von  $\frac{1}{U}$  durchzuführen, muß einer besonderen Untersuchung vorbehalten bleiben. Sie wäre wegen der engen Verknüpfung zwischen der Methode und den Eigentümlichkeiten der Problemstellung überaus reizvoll, wenn es auch durchaus nicht sicher ist, daß ihre Lösung greifbare Vorteile für die praktische Rechnung in sich schließt.

### Zusammenfassung

Die klassische Theorie der Ephemeridenrechnung, d. h. der Berechnung der ungestörten Bahnen von Himmelskörpern aus den Bahnelementen, leidet an dem Übelstand, daß die hierbei verwendete Hilfsvariable, die exzentrische Anomalie, nur für elliptische Bahnen reell ist und bei Annäherung der Bahnen an die parabolische Form praktisch unverwendbar wird. Die Theorie erfordert also zahlreiche für die rechnerische Praxis sehr lästige Fallunterscheidungen. In seiner neuen Theorie, die hier noch einmal unter allgemeineren Gesichtspunkten zusammengestellt und mit eleganteren und mathematisch befriedigenderen Beweisen versehen worden ist, hat Verf. vor einigen Jahren eine neue, stets reelle unabhängige Variable eingeführt, die eine einheitliche, unterschiedslos auf elliptische, parabolische und hyperbolische Bahnen anwendbare Methode gestattet. Es wird ferner gezeigt, daß die gleiche Methode in ihren Grundzügen auch bei anderen Aufgaben der theoretischen Mechanik benutzbar ist, so bei Zentralbewegungen mit beliebigem Kraftgesetz, in der relativistischen Mechanik und unter gewissen Vorbehalten auch in der Störungstheorie.

Göttingen, Nikolausberger Weg 49a.

### Literatur

- (1) H. BUCERIUS: Bahnbestimmung als Randwertproblem I—IV. *Astron. Nachr.* **278**, 193; **278**, 204; **280**, 73; **281**, 97.
- (2) K. STUMPF: Neue Theorie und Methode der Ephemeridenrechnung. *Abh. Deutsche Akad. d. Wiss., Math.-naturw. Kl. Jahrg.* 1947, 1; Berlin 1949.
- (3) K. STUMPF: Neue Formeln und Hilfstafeln zur Ephemeridenrechnung. *Astron. Nachr.* **275**, 108.
- (4) K. STUMPF: Hauptgleichung und Entwicklungssätze in punktmechanischen Problemen, insbesondere in der Zweikörperbewegung. *Astron. Nachr.* **280**, 97.
- (5) C. V. L. CHARLIER: The Analytical Solution of the Problem of Orbits. *Monthly Notices of the Roy. Astron. Soc.* **71**, 606.
- (6) F. R. MOULTON: *An Introduction to Celestial Mechanics*. New York 1902. (S. 85).

# Statistische Physik der linearen polymeren Ketten<sup>1)</sup>

Von M. W. WOLKENSTEIN und O. B. PTIZYN

## 1. Einleitung

Die linearen Polymeren bilden eines der wichtigsten Forschungsobjekte der modernen Physik und Chemie. Zu den linearen Polymeren gehört eine Reihe von Materialien mit sehr großer technischer Bedeutung: Kautschuk, plastische Massen, Faserstoffe. Die Anwendung dieser Materialien stützt sich vor allen Dingen auf ihre spezifischen mechanischen und dielektrischen Eigenschaften.

Die mechanischen Eigenschaften einer Reihe von Polymeren sind äußerst verblüffend; in dieser Beziehung haben die Polymeren kein Analogon unter den festen und flüssigen Stoffen anderer Struktur. So sind z. B. die natürlichen und synthetischen Kautschuke durch eine hohe Elastizität — d. h. große Fähigkeit zu starken reversiblen elastischen Deformationen —, mit äußerst geringen Elastizitätsmoduln, die mehrere tausendmal geringer sind als die Elastizitätsmoduln von elastischen Materialien wie etwa Stahl, gekennzeichnet. Die mechanischen und sonstigen Eigenschaften der Hochpolymeren hängen in hohem Maße von der Temperatur und den Verwendungsbedingungen ab. Von besonderer Bedeutung ist hier der Zeitfaktor. Ein bestimmtes Material verhält sich ganz verschieden, je nachdem, ob es schnellen oder langsamen Deformationen unterworfen wird. Kürzer ausgedrückt sind die hochpolymeren Stoffe durch besondere Eigenschaften ausgezeichnet, die sie von den übrigen Gasen, Flüssigkeiten und festen Körpern unterscheiden. Dank der vieljährigen Bemühungen der Chemiker kennt man heute den chemischen Bau einer großen Anzahl von Hochpolymeren. Eine besonders bedeutende Rolle kommt hier der sowjetischen Wissenschaft zu, verkörpert durch Akad. S. W. LEBEDEW, der als erster synthetischen Kautschuk herstellte.

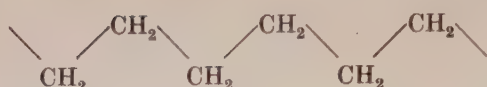
Die linearen Polymeren bilden lange Kettenmoleküle, in denen sich ein bestimmtes monomeres Glied vielfach wiederholt.

Wir geben einige Beispiele für die Struktur wichtiger Polymere:

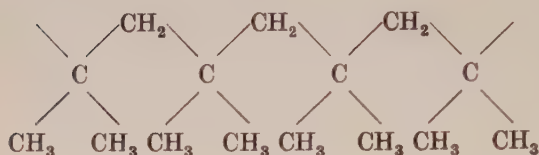
---

<sup>1)</sup> Ungekürzte Übersetzung des in Uspechi Fiz. Nauk 49, 501, 1953 erschienenen Artikels.

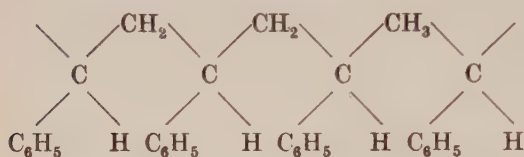




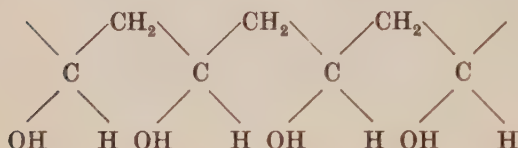
Polyäthylen



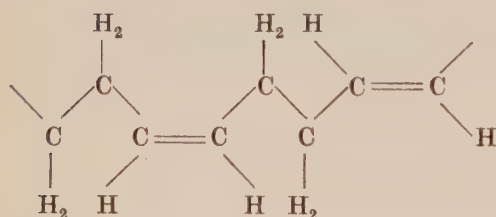
Polyisobutylen



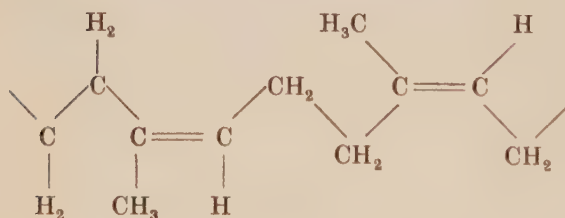
Polystyrol



Polivinylalkohol



Polybutadien

Polyisopren  
(Naturkautschuk)

Die Anzahl der sich wiederholenden identischen Glieder — der Polymerisationsgrad — kann bis zu hunderttausenden gehen. Weitere Beispiele findet der Leser in der Spezialliteratur (1, 2). Die übergroße Mehrzahl der bekannten Polymeren sind organische Verbindungen; aber auch eine Substanz, wie der plastische Schwefel



ist ein Hochpolymer. Wir bezeichnen als lineare Polymere Substanzen, die aus langen Kettenmolekülen ohne Querverbindung aufgebaut sind. Außer den linearen Polymeren kennt man auch zwei- und dreidimensionale räumliche Polymere, in denen die einzelnen Ketten durch Querverbindungen verknüpft sind. Zu den zweidimensionalen Polymeren kann man offenbar den Graphit zählen, zu den dreidimensionalen einerseits den Diamanten, andererseits den vulkanisierten Kautschuk.

Die Aufgabe einer physikalischen Theorie der linearen Polymeren besteht in einer quantitativen Erklärung ihrer Eigenschaften und letzten Endes der Aufklärung des Zusammenhanges zwischen diesen Eigenschaften und dem chemischen Aufbau des Polymers. Offenbar würde das Ideal eine Theorie darstellen, die die Möglichkeit gäbe, die physikalischen Eigenschaften des polymeren Materials auf Grund seiner chemischen Struktur vorauszusagen. Heutzutage sind wir von einem solchen Zustand der Physik der Polymeren noch weit entfernt. Jedoch gibt es gegenwärtig auf diesem Wissensgebiet schon große Erfolge, über die wir in diesem Artikel berichten wollen.

Die chemischen Eigenschaften der Hochpolymeren sind zwar eigenartig, trotzdem bleiben in ihnen jedoch in bedeutendem Maße die Eigenschaften der niedermolekularen Glieder, aus denen sie zusammengesetzt sind, erhalten. So ähneln z. B. die chemischen Reaktionen des Polyäthylens (siehe oben) den Reaktionen jedes niedermolekularen Paraffins, denn für diese Reaktionen sind die einzelnen  $\text{CH}_2$ -Gruppen verantwortlich, die in beiden Substanzen enthalten sind. Die physikalischen Eigenschaften des Polymers dagegen zeigen qualitative Eigentümlichkeiten, die sich wesentlich von denjenigen niedermolekularer Substanzen unterscheiden. In diesem Sinne entspricht eine hochmolekulare Verbindung einem neuen Aggregatzustand der niedermolekularen Substanz. Man sieht sofort, daß diese Besonderheiten der physikalischen Eigenschaften darauf beruhen, daß das Molekül des Polymers eine lange Kette bildet, die aus sehr vielen gleichartigen Gliedern besteht. Wir haben es hier mit einem sehr deutlichen Beispiel für den Übergang von Quantität in Qualität zu tun.

Eine physikalische Theorie der Polymeren muß offenbar von einer Betrachtung des gemeinsamen Verhaltens einer großen Anzahl gleichartiger Gebilde, nämlich der Kettenglieder, ausgehen. Sowohl das einzelne polymere Molekül als auch eine Vielzahl von ihnen in Form eines polymeren Materials bilden also Objekte der statistischen Physik. Zur Begründung dieser Tatsache reicht jedoch das Vorhandensein einer großen Zahl gleichartiger Elemente nicht aus. Damit eine solche Gesamtheit den Gegenstand einer statistischen Theorie bilden kann, müssen diese Elemente — die einzelnen Kettenglieder oder Gruppen aufeinanderfolgender Glieder — eigene Freiheitsgrade besitzen, und das System als Ganzes muß also eine große Anzahl innerer Freiheitsgrade haben. Wie wir sehen, ist dies bei einem langen polymeren Molekül tatsächlich der Fall. Auf Grund eben der statistischen Physik gelang es auch, die hochelastischen Eigenschaften des Kautschuks zu erklären. Die Untersuchung der thermischen Erscheinungen, mit denen eine Deformation des Kautschuks verbunden ist, zeigt, daß die innere Energie des Versuchskörpers sich bei der Dehnung nicht ändert, und daß nur seine Entropie andere Werte annimmt. Dem Gleichgewichtszustande des Körpers in Abwesenheit äußerer Kräfte

entspricht ein Maximum der Entropie; jede Deformation ist mit einer Verringerung der Entropie verbunden. Mit anderen Worten geht der Kautschuk bei der Deformation aus einem wahrscheinlichen in einen weniger wahrscheinlichen Zustand über. Infolgedessen ist die Deformation reversibel. In diesem Sinne ähnelt die Elastizität des Kautschuks der eines idealen Gases. Man darf dieser Analogie jedoch nicht zuviel Gewicht beimessen, denn der kautschukartige Zustand hat sehr wenig mit dem gasförmigen, sehr viel mehr dagegen mit dem flüssigen und mit dem festen Zustand gemein.

Die moderne Physik der Polymeren ist ein ausgedehntes Wissensgebiet, das Berührungspunkte mit den verschiedensten Zweigen der physikalischen Wissenschaft aufweist. Verhältnismäßig einfach ist die theoretische Behandlung der Eigenschaften isolierter Moleküle von Polymeren, mit denen wir es in verdünnten Lösungen zu tun haben. Die Konfiguration eines Kettenmoleküls, die ständigen Schwankungen unterliegt, läßt sich mit Hilfe der statistischen Physik untersuchen. Die Ergebnisse der theoretischen Analyse lassen sich mit den Ergebnissen einer experimentellen Untersuchung der Struktur isolierter polymerer Moleküle in Lösungen vergleichen; solchen experimentellen Angaben gewinnt man mit Hilfe der Lichtstreuung, der dynamischen Doppelbrechung, der Diffusion usw. Auch eine Gegenüberstellung mit den Ergebnissen einer Untersuchung der Thermodynamik von Lösungen der Polymeren ist fruchtbar. Trotz der Eigentümlichkeiten der entsprechenden statistischen Probleme ist die Untersuchung der isolierten Ketten noch am einfachsten; unverhältnismäßig schwieriger ist die Theorie einer Gesamtheit polymerer Moleküle im festen oder flüssigen Zustand. Dabei ist eben dieser Teil der Theorie bedeutungsvoll für die Praxis, da es nicht mit isolierten Kettenmolekülen, sondern mit makroskopischen Körpern zu tun hat. Hierbei stoßen wir auf eine „doppelte Statistik“: jede polymere Kette bildet eine Gesamtheit der einzelnen Elemente, die sie zusammensetzen, und gleichzeitig ein Element der makroskopischen Gesamtheit ineinander verflochtener Ketten, die das Stück polymeren Materials zusammensetzen.

Neben der Untersuchung der thermodynamischen Gleichgewichtszustände der Polymeren ist auch eine Erforschung des zeitlichen Verlaufs von Spannungen und Deformationen von großer Bedeutung. Wir wiesen bereits auf die besondere Wichtigkeit des Zeitfaktors in der Physik der Polymeren hin. Nicht nur die statistische Thermodynamik, sondern auch die statistische Kinetik der Kettenmoleküle ist also ein aktuelles Gebiet der Physik.

Die statistische Physik der linearen Polymeren hat zur Grundlage die Ergebnisse der statistischen Theorie der realen Gase und Flüssigkeiten, sowie die Ergebnisse der Theorie der Diffusionsvorgänge.

Dieser Artikel bildet den ersten Teil einer Übersicht, in dem die statistische Theorie des isolierten linearen Kettenmoleküls behandelt wird. Der zweite Teil dieser Übersicht wird der statistischen Theorie der mechanischen Eigenschaften der makroskopischen polymeren Körper und schließlich der dritte Teil einigen kinetischen Problemen gewidmet sein. Die moderne statistische Physik der Polymeren beschränkt sich bei weitem nicht auf die Probleme, die in dieser Übersicht behandelt werden. Näheres über die Fragen, die hier nicht berührt werden können, findet man in der vorhandenen monographischen Literatur (3 bis 9).



## 2. Die Verteilungsfunktion der Abstände zwischen den Enden der Kette

In diesem Teil betrachten wir die Eigenschaften eines isolierten polymeren Moleküls. Auf solche isolierten Moleküle stoßen wir in stark verdünnten Lösungen von Polymeren in Lösungsmitteln, deren Moleküle mit denen des Polymers sich nur in schwacher Wechselwirkung befinden. Wir sehen in unserer Betrachtung also von der intermolekularen Wechselwirkung ab. Außerdem beschränken wir uns auf die Betrachtung von unverzweigten Ketten linearer Polymere.

Die Untersuchung der verzweigten Polymeren ist ebenfalls von großer wissenschaftlicher und praktischer Bedeutung, jedoch erfordern die theoretischen Vorstellungen über den Einfluß der Verzweigtheit auf Abmessungen und Eigenschaften der polymeren Moleküle eine gesonderte eingehende Betrachtung, die über den Rahmen dieses Artikels hinausgeht.

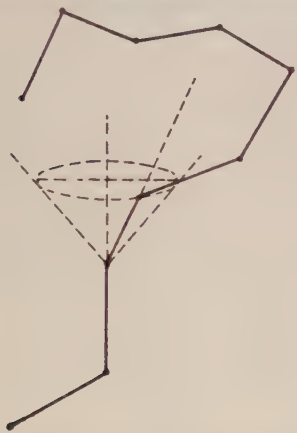


Abb. 1: Kette eines linearen Polymers.

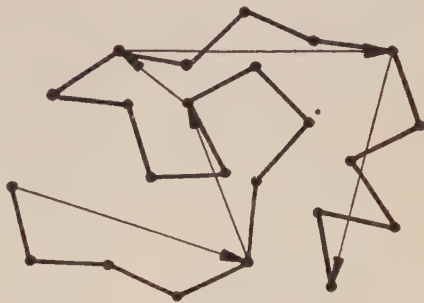


Abb. 2: Zerlegung einer polymeren Kette in statistische Elemente.

Ein Molekül eines Polymers besteht aus einer sehr großen Anzahl von Gliedern und enthält stets viele einzelne Valenzbindungen in der Kette. So sind beispielsweise im Polyäthylen sämtliche Bindungen Einzelbindungen, im Polyisopren drei Viertel aller Bindungen (siehe oben Seite 598). Bekanntlich ist um Einzelbindungen eine innere Drehung möglich, die nur in gewissem Maße durch die Wechselwirkung der Atome, die nicht durch Valenzkräfte verbunden sind, gehemmt wird (10). Das Vorhandensein dieser inneren Freiheitsgrade bestimmt die Biegsamkeit der polymeren Kette, also ihre Fähigkeit, sehr viele verschiedene, aber energetisch ungefähr gleichwertige Konfigurationen zu bilden.

Wir betrachten eine Kette, die aus einer Menge von Gliedern besteht, welche eine gewisse Drehungsfreiheit gegeneinander besitzen. Offenbar nimmt der Grad der Korrelation zwischen den Richtungen dieser Glieder mit wachsendem Abstand zwischen ihnen schnell ab; der Abstand werde längs der Kette gerechnet (Abb. 1). Hält man den Valenzwinkel zwischen zwei benachbarten Gliedern fest, so kann das dritte Glied sämtliche Lagen auf dem in Abb. 1 dargestellten Kegelmantel einnehmen; gehen wir noch drei oder vier Glieder weiter, so verschwindet jede Korrelation mit der Richtung des ersten

Gliedes. Verbindet man also die Atome genügend weit voneinander entfernter Glieder durch gerade Linien, so sind die Richtungen dieser Geradenstücke praktisch unabhängig voneinander (Abb. 2). Hierdurch wird es möglich, die Betrachtung einer realen polymeren Kette durch die Untersuchung der Eigenschaften eines einfacheren Modells zu ersetzen, das aus solchen frei aneinandergelagerten statistischen Elementen besteht (11).

Offenbar ist die Zerlegung der realen Kette in statistische Elemente bis zu einem gewissen Grade willkürlich, obwohl die Mindestzahl der Glieder dieser Elemente durch konkrete Eigenschaften des Moleküls gegeben wird, nämlich durch die Größe des Valenzwinkels und den Grad der Hemmung der inneren

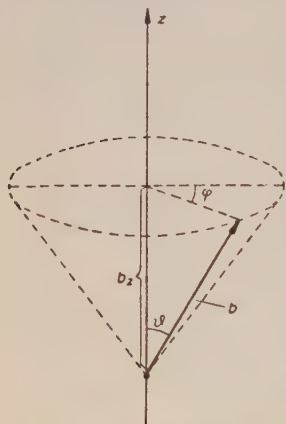


Abb. 3: Projektion eines statistischen Elements auf die z-Achse.

Drehung. Die willkürlich vorgegebenen Längen und die Anzahl der statistischen Elemente gehen jedoch in die Endergebnisse der Rechnung nicht ein (siehe Abb. 4).

Eine frei zusammengeheftete Kette aus  $Z$ -Elementen der Länge  $b$  ( $Z \gg 1$ ), kann infolge von Schwankungen sehr viele gleichwahrscheinliche Konfigurationen einnehmen. Jede dieser Konfigurationen läßt sich durch den Wert eines geometrischen Parameters kennzeichnen, der sich auf die Kette als Ganzes bezieht. Zweckmäßigerweise wählt man als diesen Parameter die Entfernung vom Anfang bis zum Ende der Kette, die „Länge“  $h$  der Kette. Verschiedenen Werten von  $h$  entsprechen verschiedene Anzahlen gleichwahrscheinlicher Konfigurationen. Die Wahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Werte von  $h$  sind also verschieden. Wir bestimmen die statistische Verteilungsfunktion für die Werte von  $h$  (11, 12), wobei wir die Tatsache vernachlässigen, daß sich zwei der statistischen Elemente nicht in

gleichen Raumgebiet befinden können.

Wir beginnen mit der Betrachtung des eindimensionalen Falles und folgen dabei KUHN. Wir projizieren jedes statistische Element auf die  $z$ -Achse. Wegen der Gleichwahrscheinlichkeit aller Orientierungen des statistischen Elements<sup>1)</sup> beträgt die mittlere quadratische Länge seiner Projektion (siehe Abb. 3):

$$\overline{b_z^2} = \frac{b^2}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = \frac{b^2}{3} \quad (2,1)$$

Bewegen wir uns um ein Element längs der Kette weiter, so machen wir folglich auf der  $z$ -Achse im Mittel einen Schritt von der Länge  $b/\sqrt{3}$  in positiver oder negativer Richtung. Offenbar sind im Mittel die Anzahlen der positiven und der negativen Schritte gleich, so daß der Mittelwert der Projektion der „Länge“ der Kette auf die  $z$ -Achse gleich Null ist. Wir berechnen die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei insgesamt  $Z$  Schritten entlang

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu Abschnitt 3.

der Kette nur genau  $\alpha$  Schritte in positiver Richtung längs der  $z$ -Achse resultieren. Hierzu muß die Anzahl der positiven Schritte

$$Z_+ = \frac{Z}{2} + \frac{\alpha}{2}$$

sein. Die Anzahl der negativen Schritte muß gleichzeitig

$$Z_- = \frac{Z}{2} - \frac{\alpha}{2}$$

sein, so daß

$$Z_+ + Z_- = Z.$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Anzahl der positiven Schritte genau  $Z_+$ , die der negativen genau  $Z_-$  ist, beträgt:

$$W_{Z_+ Z_-} = \frac{Z!}{Z_+! Z_-!} \left(\frac{1}{2}\right)^Z. \quad (2,2)$$

Setzen wir in (2,2) unsere Werte für  $Z_+$  und  $Z_-$  ein und benutzen die STIRLINGsche Formel, so finden wir (für große  $Z$ ):

$$W_\alpha = W_{\frac{Z}{2} + \frac{\alpha}{2}, \frac{Z}{2} - \frac{\alpha}{2}} = \text{const } e^{-\frac{\alpha^2}{2Z}}. \quad (2,3)$$

Haben wir  $\alpha$  überschüssige positive Schritte gemacht, so beträgt die Projektion der „Länge“ der Kette

$$h_z = \frac{b\alpha}{\sqrt{3}}.$$

Somit ist

$$W(h_z) = \text{const } e^{-\frac{3h_z^2}{2Zb^2}}. \quad (2,3a)$$

Die Konstante läßt sich aus der Normierungsbedingung bestimmen:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} W_{h_z} dh_z = 1.$$

Wir erhalten

$$W_{h_z} dh_z = \left(\frac{3}{2\pi Z b^2}\right)^{1/2} e^{-\frac{3h_z^2}{2Zb^2}} dh_z. \quad (2,4)$$

Ähnliche Ausdrücke lassen sich auch für die beiden anderen unabhängigen Koordinatenrichtungen bestimmen. Der endgültige Ausdruck für die Verteilungsfunktion im dreidimensionalen Fall hat die Form

$$\begin{aligned} W_{h_x, h_y, h_z} dh_x dh_y dh_z &= W_{h_x} W_{h_y} W_{h_z} dh_x dh_y dh_z \\ &= \left(\frac{3}{2\pi Z b^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{3}{2Zb^2} (h_x^2 + h_y^2 + h_z^2)} dh_x dh_y dh_z. \end{aligned} \quad (2,5)$$

Wir haben für die Werte  $h_x, h_y, h_z$  die GAUSSsche Verteilungsfunktion erhalten, die für die Zufallsverteilung aller Größen kennzeichnend ist. Man sieht leicht, daß das behandelte einfache Problem völlig analog dem Problem des mittleren Weges ist, den ein frei diffundierendes Teilchen durchmißt (13). Die Übereinstimmung wird vollständig, wenn wir die Anzahl der Elemente  $Z$  dem Zeitfaktor in der Diffusionsgleichung und die Länge des statistischen Elements  $b$  der Größe  $\sqrt{6D}$  zuordnen, wobei  $D$  der Diffusionskoeffizient des Teilchens ist.

Aus (2,5) folgt als Verteilungsfunktion der Absolutwerte der „Längen“ der Kette

$$W(h) h^2 dh = \left( \frac{3}{2\pi Z b^2} \right)^{3/2} 4\pi e^{-\frac{3h^2}{2Zb^2}} h^2 dh. \quad (2,6)$$

Hieraus ergibt sich der wahrscheinlichste Wert von  $h^2$  zu

$$h_0^2 = \frac{2}{3} Z b^2. \quad (2,6a)$$

Wie man leicht sieht, ist

$$\bar{h} = \int_0^\infty h W_h dh = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \sqrt{Z b^2} \quad (2,7)$$

und

$$\bar{h}^2 = Z b^2. \quad (2,8)$$

Die mittlere „Länge“ der Kette hat also die Größenordnung  $b\sqrt{Z}$ , während ihre Maximallänge  $bZ$  ist, d. h. infolge der Schwankungen ist die Kette stark verknäuelte (wir erinnern daran, daß  $Z \gg 1$  ist).

Wir kommen also zu dem Schluß, daß bei hinreichend hohem Polymerisationsgrad das Molekül des Polymers in der Lösung keinen starren Stab bildet (wie STAUDINGER ursprünglich annahm), sondern einen statistisch geknäuelten Klumpen, dessen mittlere lineare Abmessungen um den Faktor  $\sqrt{Z}$  kleiner sind als seine Maximallänge. Jede langgestreckte Konfiguration der Kette ist an und für sich durchaus nicht unwahrscheinlicher als eine zusammengeknäuelte Konfiguration. Der Zustand maximaler Ausdehnung ( $h = bZ$ ) kann aber nur auf eine einzige Weise verwirklicht werden, stark verknäuelte Zustände, bei denen  $h \ll bZ$  ist, dagegen auf sehr viele Arten. Es ist also klar, daß diese Zustände sehr viel wahrscheinlicher sind, und daß die Kette sich die meiste Zeit in ihnen aufhalten wird. Die experimentellen Daten, die man bei der Untersuchung von polymeren Molekülen in Lösung erhielt, bestätigen diese Schlußfolgerung aus der Theorie (vergleiche die Abschnitte 4 und 7).

Die Formeln (2,4) bis (2,8) gelten nur für hinreichend lange Ketten (große  $Z$ ), da wir bei ihrer Herleitung die STIRLINGSche Formel benutzt haben. Da wir außerdem die STIRLINGSche Formel nicht nur für die Größen  $Z!$  und  $\left(\frac{Z}{2} + \frac{\alpha}{2}\right)!$ , sondern auch auf  $\left(\frac{Z}{2} - \frac{\alpha}{2}\right)!$  angewandt haben, gilt die gewonnene GAUSSverteilung der „Längen“ der Ketten nur, wenn außer  $Z \gg 1$  auch  $Z \gg \alpha$  ist. Die letzte Bedingung bedeutet, daß der Abstand zwischen den



Enden der Kette bedeutend kleiner sein muß als ihre Maximallänge, bei der  $Z = \alpha$  ist.

Die GAUSSverteilung gilt also nur für hinreichend lange und hinreichend stark zusammengeknäuelte Ketten.

In der Tat gibt beispielsweise die Formel (2,6) eine endliche (wenn auch sehr kleine) Wahrscheinlichkeit dafür, daß  $h > Zb$  ist, was selbstverständlich sinnlos ist.

Eine genauere Verteilungsfunktion leiteten KUHN und GRÜN ab (14). KUHN und GRÜN berechneten die Wahrscheinlichkeiten für verschiedene Verteilungen der Orientierungen der statistischen Elemente in der Kette bei vorgegebenem Abstand zwischen deren Enden. Diese Wahrscheinlichkeit beträgt

$$W = Z! \prod_k \frac{\left( \frac{\sin \vartheta_k \cdot \Delta \vartheta_k}{2} \right)^{n_k}}{n_k!}, \quad (2,9)$$

wobei  $n_k$  die Anzahl der statistischen Elemente ist, die mit dem Vektor, der die Enden der Kette verbindet, Winkel zwischen  $\vartheta_k$  und  $\vartheta_k + \Delta \vartheta_k$  bilden. Die Zahlen  $n_k$  müssen folgenden beiden trivialen Bedingungen genügen:

$$\sum_k n_k = Z \quad (2,10)$$

und 
$$\sum_k n_k \cos \vartheta_k \cdot b = h. \quad (2,11)$$

Die wahrscheinlichsten Werte für die  $n_k$  müssen den Ausdruck (2,9) unter Beachtung der Zusatzbedingungen (2,10) und (2,11) zum Maximum machen. Unter Anwendung der üblichen Lösungsmethoden für Extremalprobleme mit Bedingungsgleichungen und unter Ersetzung der Maximumsbedingung für den Ausdruck (2,9) durch die Maximumsbedingung für seinen Logarithmus erhalten wir:

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_k} + \alpha + \beta \cos \vartheta_k = 0, \quad (2,12)$$

wobei  $\alpha$  und  $\beta$  LAGRANGESche Multiplikatoren sind.

Aus (2,9) erhalten wir bei Benutzung der STIRLINGSchen Formel

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_k} = \ln \left( \frac{\sin \vartheta_k \cdot \Delta \vartheta_k}{2} \right) - \ln n_k. \quad (2,13)$$

Setzen wir (2,13) in (2,12) ein, so finden wir die wahrscheinlichsten Werte für die  $n_k$  zu

$$n_{k0} = \frac{1}{2} e^{\alpha} \cdot e^{\beta \cos \vartheta_k} \cdot \sin \vartheta_k \cdot \Delta \vartheta_k. \quad (2,14)$$

Die Größen  $\alpha$  und  $\beta$  lassen sich aus den Bedingungen (2,10) und (2,11) bestimmen, indem man (2,14) in diese einsetzt und von der Summation zur Integration übergeht:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \ln \left( \frac{Z\beta}{\sin \beta} \right), \\ \beta &= L^{-1} \left( \frac{h}{Zb} \right), \end{aligned} \right\} \quad (2,15)$$

dabei ist  $L^{-1}$  das Reziproke der LANGEVINfunktion:

$$L(x) = \mathfrak{E}tg x - \frac{1}{x}.$$

Es ist also

$$dn_{\vartheta} = \frac{Z\beta}{\mathfrak{E}in\beta} e^{\beta \cos \vartheta} \cdot \frac{1}{2} \sin \vartheta d\vartheta. \quad (2,14a)$$

Wir wenden uns nun wieder der Bestimmung einer genaueren Form für die Funktion  $W(h)$  zu und bemerken dazu, daß die Wahrscheinlichkeit für einen gegebenen Abstand  $h$  zwischen den Enden offenbar proportional der Wahrscheinlichkeit für die wahrscheinlichste Verteilung der  $n_k$  ist, die diesem Abstand entspricht. Aus (2,12) folgt

$$\ln W = -\alpha n - \beta \overline{\cos \vartheta}. \quad (2,16)$$

Mit Hilfe von (2,14a) kann man leicht zeigen, daß

$$\overline{\cos \vartheta} = L(\beta) = \frac{h}{Zb}. \quad (2,17)$$

Setzen wir (2,15) und (2,17) in (2,16) ein, so erhalten wir

$$\ln W(h) = \text{const} - Z \left[ \ln \frac{\beta}{\mathfrak{E}in\beta} + \frac{h}{Zb} \beta \right]. \quad (2,18)$$

Durch Differentiation dieses Ausdrucks nach  $h$  überzeugt man sich leicht, daß

$$\frac{d \ln W(h)}{dh} = -\frac{\beta}{b}.$$

Es ist also

$$\ln W(h) = -\frac{1}{b} \int_0^h \beta dh. \quad (2,18a)$$

Aus (2,18) bzw. (2,18a) erhalten wir (15)

$$\left. \begin{aligned} W(h) h^2 dh &= B \left( \frac{\mathfrak{E}in\beta}{\beta} \right)^Z e^{-\frac{\beta h}{Z}} h^2 dh, \\ W(h) h^2 dh &= B e^{-\frac{1}{b} \int_0^h \beta dh} h^2 dh. \end{aligned} \right\} \quad (2,19)$$

Unter Benutzung der Reihenentwicklung für

$$\beta = L^{-1} \left( \frac{h}{Zb} \right) = 3 \frac{h}{Zb} + \frac{9}{5} \left( \frac{h}{Zb} \right)^3 + \frac{297}{175} \left( \frac{h}{Zb} \right)^5 + \dots, \quad (2,20)$$

erhalten wir aus (2,19)

$$W(h) h^2 dh = B e^{-\frac{3}{2} \frac{h^2}{Zb^3} - Z \left[ \frac{9}{20} \left( \frac{h}{Zb} \right)^4 + \frac{99}{350} \left( \frac{h}{Zb} \right)^6 + \dots \right]} h^2 dh. \quad (2,21)$$

Hieraus geht hervor, daß die Formeln (2,19) in (2,6) übergehen, wenn  $h \ll Zb$  ist.

Bei  $h = Zb$  geht  $\beta$  gegen Unendlich und  $W(h)$  wegen der Formeln (2,19) gegen Null. Bei  $h > Zb$  verliert  $\beta$  und damit auch  $W(h)$  seinen Sinn. Die Formeln (2,19) geben also das Verhalten der Kette nicht nur für sehr kleine, sondern auch für sehr große  $h$  richtig wieder.

TRELOAR (16, 8) schließlich leitete die genaue Verteilungsfunktion für die „Länge“ einer Kette aus frei zusammengehefteten Elementen ab. Seine Formel wurde ohne jede Näherung gewonnen und gilt deshalb für Ketten mit beliebigen Gliederzahlen von  $Z = 1$  an und für beliebige Werte von  $h$ . Sie hat die Form

$$W(h) h^2 dh = \frac{h}{2 b^2} \frac{Z^{Z-2}}{(Z-2)!} \sum_{s=0}^k (-1)^s \frac{Z!}{s! (Z-s)!} \left(m - \frac{s}{Z}\right)^{Z-2} dh, \quad (2,22)$$

mit

$$m = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{h}{Zb}\right), \quad (2,22a)$$

die obere Summationsgrenze  $k$  wird dabei definiert durch die Bedingung

$$k < mZ < k + 1. \quad (2,22b)$$

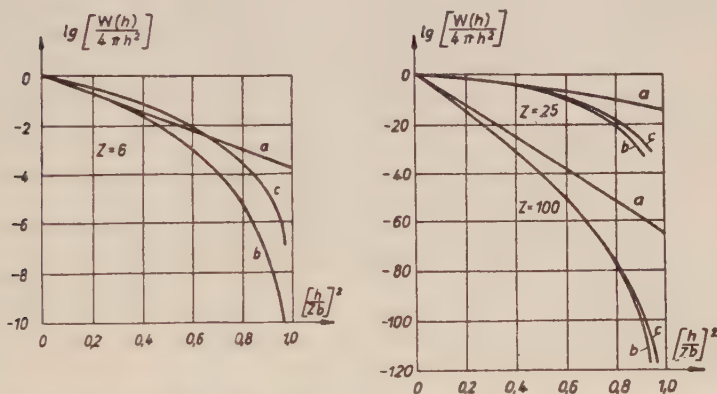


Abb. 4: Verteilungsfunktionen für die Abstände zwischen den Enden der Kette bei  $Z = 6, 25$  und  $100$ . Kurven a: GAUSSsche Näherung (2,6), Kurven b: LANGEVINsche Näherung (2,19), Kurven c: genaue Formel (2,22).

In Abb. 4 sind die Diagramme der Abhängigkeit der Größe  $\ln \frac{W(h)}{4\pi h^2}$  von  $\left(\frac{h}{Zb}\right)^2$  für die Fälle  $Z = 6, 25$  und  $100$  aus der Arbeit (8) wiedergegeben. Die Kurven a entsprechen der Formel (2,6) (GAUSSsche Näherung), die Kurven b den Formeln (2,19) (LANGEVINsche Näherung) und die Kurven c der genauen Formel (2,22). In der Abbildung sieht man deutlich, daß die Formel (2,6) nur für  $h \ll Zb$  gültig ist. Dagegen geben die Formeln (2,19) schon für Ketten aus einigen Dutzend statistischen Elementen eine hinreichend gute Näherung im ganzen Intervall der Werte von  $h$ .

Das Problem der Verteilungsfunktion für eine Kette aus frei zusammengehefteten statistischen Elementen ist also gegenwärtig in der Literatur

hinreichend vollständig behandelt. In realen polymeren Molekülen gibt es aber bekanntlich keine freie Verknüpfung. Die Orientierung jedes  $k$ -ten Gliedes der Kette wird in dem Koordinatensystem, das mit dem vorhergehenden ( $k-1$ )-ten Glied verbunden ist, durch zwei Winkel gekennzeichnet: durch den festen Valenzwinkel  $\alpha$  und den Drehungswinkel  $\varphi$ , dessen verschiedene Werte verschiedene Wahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit vom Hemmungspotential  $U(\varphi)$  haben. Besteht das Molekül aus gleichartigen Gliedern, d. h. hängen  $\alpha$  und  $U(\varphi)$  nicht von der Nummer  $k$  ab, so ist die Verteilung der Orientierungen jedes Gliedes gegenüber dem vorhergehenden Glied für sämtliche Glieder identisch. Bezogen auf ein Koordinatensystem, das mit dem polymeren Molekül als Ganzes verbunden ist, hat aber jedes Glied seine besondere Orientierungsverteilung, die von der Orientierungsverteilung des vorhergehenden Gliedes abhängt. Es handelt sich hier um ein typisches Anwendungsgebiet der Kettenmethode von A. A. MARKOW (17, 18, 13), mit deren Hilfe man die Verteilungsfunktion für eine resultierende Größe bestimmen kann, wenn die Verteilungsfunktionen für ihre Summanden bekannt sind.

In Anwendung auf unser Problem liefert die Methode von A. A. MARKOW (13):

$$W(\mathfrak{h}) = \frac{1}{8\pi^3} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i(\vec{e}, \mathfrak{h})} A_N(\varrho) d\varrho, \quad (2,23)$$

mit

$$A_N(\varrho) = \prod_{k=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} \tau_k(l_k) e^{i(\vec{e}, l_k)} dl_k. \quad (2,23a)$$

Hierbei ist  $\tau_k(l_k)$  die Orientierungsverteilung des Gliedes  $l_k$  in dem mit der polymeren Kette als Ganzes verbundenen Koordinatensystem;  $N$  ist die Anzahl der Glieder in der Kette.

Sind die Richtungen  $l_k$  auf zufällige Weise verteilt, d. h. sind sämtliche Funktionen  $\tau_k$  kugelsymmetrisch (frei zusammengeheftete Kette), so erhält man aus (2,23) und (2,23a) leicht (13):

$$W(\mathfrak{h}) = \frac{1}{2\pi h} \int_0^\infty \sin \varrho h \left\{ \prod_{k=1}^N \frac{\sin \varrho l_k}{\varrho l_k} \right\} \varrho d\varrho, \quad (2,24)$$

mit

$$h = |\mathfrak{h}|, \quad \vec{e} = |\varrho|, \quad l_k = |l_k| \quad [\text{vergleiche (19)}].$$

Sind außerdem sämtliche  $l_k$  einander gleich und ist  $N \gg 1$ , so geht (2,24) in (2,5) über, (wobei  $Z$  durch  $N$  und  $b$  durch  $l$  zu ersetzen ist, denn in diesem Fall betrachteten wir jedes einzelne Glied der Kette als statistisches Element).

Hätte keine der Funktionen  $\tau_k(l_k)$  Kugelsymmetrie, wären sie aber alle einander gleich, so gäbe es in der Kette eine Vorzugsrichtung für die Orientierung der Vektoren  $l_k$ , die für alle Glieder dieselbe ist. Die aus (2,23) und (2,23a) gewonnene Funktion  $W(\mathfrak{h})$  würde dann einer zufälligen Verteilung um eine bestimmte systematische Anordnung entsprechen. Wenn das oben



dargelegte Problem, das auf die Funktion (2,5) führte, dem Problem eines frei diffundierenden Teilchens analog war, haben wir es hier mit einem Analogon zur Diffusion eines Teilchens im äußeren Feld zu tun. Dabei ist

$$\bar{h}^2 = c_1 N + c_2 N^2 \quad (c_1, c_2 = \text{const}). \quad (2,25)$$

In dem uns interessierenden realen Fall der Ketten mit festen Valenzwinkeln und gehemmter innerer Drehung sind die Funktionen  $\tau_k(l_k)$  ohne Kugelsymmetrie und dazu noch untereinander verschieden. Deshalb hat zwar jedes Glied seine Vorzugsrichtung für die Orientierung gegenüber seinen Nachbarn, im Ganzen hat aber die Kette für hinreichend große  $N$  keine Vorzugsrichtung mehr, und die Verteilung  $W(h)$  muß im Gegensatz zum Fall übereinstimmender Funktionen  $\tau_k(l_k)$  Zufallscharakter tragen. Zweifellos wäre die Bestimmung der Funktion  $W(h)$  für verschiedene nichtkugelsymmetrische  $\tau_k(l_k)$  von großem grundsätzlichen Interesse; dieses Problem ist aber äußerst verwickelt. Die verschiedenen Versuche, die eine Reihe von Forschern in dieser Richtung unternahmen [siehe z. B. (20)], waren erfolglos. Jedoch zeigen die angeführten einfachen Überlegungen, daß im Grenzfall  $N \rightarrow \infty$  die Funktion  $W(h)$  in die GAUSSfunktion übergeht, falls die Korrelation zwischen den Orientierungen der Glieder mit wachsendem Abstand längs der Kette hinreichend schnell abnimmt (21, 22).

Unter diesem Gesichtspunkt haben auch die Ergebnisse von TRELOAR (23,8) Bedeutung, er behandelte die Verteilungsfunktion der „Längen“ von Ketten aus kleinen frei zusammengehefteten Abschnitten, die wenige Glieder enthalten. Bei der Berechnung der Verteilungsfunktion für die „Längen“ jedes Abschnittes wurde das Vorhandensein fester Valenzwinkel berücksichtigt, während die Drehung um die Einzelbindungen als frei angesehen wurde. Die für dieses Modell durchgeführten Rechnungen (für Polyäthylen und Polyisopren) standen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die man für frei zusammengeheftete Ketten mit besonders vorgegebenen Anzahlen statistischer Elemente erhält. Hieraus geht hervor, daß die allgemeine Form der Funktion  $W(h)$  nicht davon abhängt, ob wir die Kette in statistische Elemente von fester oder variabler Länge zerlegen. Natürlich ist in Wirklichkeit die Länge der statistischen Elemente variabel, und unter der Größe  $b$  ist ihr Mittelwert zu verstehen.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß wir mit einem gewissen Recht die Ergebnisse, die für das Modell der frei zusammengehefteten Kette abgeleitet wurden, d. h. die GAUSS- und die LANGEVINfunktion, bei der Beschreibung der Eigenschaften realer polymerer Ketten verwenden können. Hierzu muß allerdings noch eine wesentliche Bemerkung gemacht werden.

Alle vorstehenden Überlegungen waren von rein geometrischem Charakter, während die realen polymeren Moleküle keine geometrischen, sondern physikalische Gebilde sind. Die Glieder dieser Moleküle nehmen ein bestimmtes Volumen ein und stehen in bestimmter Weise miteinander in Wechselwirkung, und zwar ziehen sie sich bei großen Abständen an und stoßen sich bei kleinen ab. Eine besonders wesentliche Rolle muß die Abstoßung der Glieder bei kleinen Abständen spielen, die zur Folge hat, daß zwei Glieder sich nicht gleichzeitig im gleichen Volumenelement befinden können. Dieser Effekt, dem der Abschnitt 6 gewidmet ist, zwingt uns, sämt-

liche Konfigurationen von der Betrachtung auszuschließen, bei denen eine solche „Selbstüberdeckung“ der Kette vorliegt. Natürlich kann eine Berücksichtigung der oben angedeuteten Korrekturen, d. h. ein Übergang vom geometrischen Modell zur realen polymeren Kette, unsere Ergebnisse hinsichtlich der Funktion  $W(h)$  ganz wesentlich beeinflussen.

### 3. Form und Abmessungen der frei zusammengehefteten Ketten

Um Näheres über die Geometrie der frei zusammengehefteten, fluktuierenden Ketten zu erfahren (ihre mittleren Durchmesser, ihre Trägheitsradien, den Abstand zwischen verschiedenen Atompaaaren usw.), ist es nützlich, folgendes Hilfsproblem zu lösen. Wir betrachten drei Atome der Kette mit den Nummern  $i < k < l$  und bestimmen die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich das  $k$ -te Atom in einem gegebenen Volumenelement befindet, wobei die Lagen des  $i$ -ten und des  $l$ -ten Atoms festgehalten werden. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Atom  $k$  im Punkt  $(x, y, z)$  liegt, wenn das Atom  $l$  im Punkt  $(x', y', z')$  und das Atom  $i$  im Punkt  $(x'', y'', z'')$  liegen, ist gleich der Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine Kette aus  $k - i$  Gliedern, die im Punkt  $(x'', y'', z'')$  beginnt, im Punkt  $(x, y, z)$  endet:

$$W_1 = \left( \frac{3}{2\pi(k-i)b^2} \right)^{3/2} \exp \left\{ - \frac{3}{2(k-i)b^2} [(x - x'')^2 + (y - y'')^2 + (z - z'')^2] \right\}$$

[vergleiche (2,5)], multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine Kette aus  $l - k$  Gliedern, die im Punkt  $(x', y', z')$  anfängt, ebenfalls im Punkt  $(x, y, z)$  endet:

$$W_2 = \left( \frac{3}{2\pi(l-k)b^2} \right)^{3/2} \exp \left\{ - \frac{3}{2(l-k)b^2} [(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2] \right\}.$$

Multiplizieren wir die Ausdrücke  $W_1$  und  $W_2$  und normieren, so erhalten wir

$$W_{kli}(x, y, z; x', y', z'; x'', y'', z'') = \left( \frac{3(l-i)}{2\pi(k-i)(l-k)b^2} \right)^{3/2} \cdot \exp \left\{ - \frac{3(l-i)}{2(k-i)(l-k)b^2} \left[ \left( x - \frac{x'(k-i) + x''(l-k)}{l-i} \right)^2 + \left( y - \frac{y'(k-i) + y''(l-k)}{l-i} \right)^2 + \left( z - \frac{z'(k-i) + z''(l-k)}{l-i} \right)^2 \right] \right\} \quad (3,1)$$

$(i < k < l).$

Diesen Ausdruck benutzen wir zur Berechnung der Wahrscheinlichkeit für eine gegebene Lage des  $k$ -ten Atoms einer Kette mit festgehaltenen Enden. In

In diesem Fall ist  $i = 0$ ,  $l = Z$ ,  $x'' = y'' = z'' = 0$  (wir legen den Anfangspunkt der Kette in den Koordinatenursprung),  $x' = y' = 0$ ,  $z' = h$  (die  $z$ -Achse liege längs der „Länge“ der Kette). Dann haben wir

$$W_k(x_k, y_k, z_k; h) dx_k dy_k dz_k = \left( \frac{3Z}{2\pi k(Z-k)b^2} \right)^{3/2} \cdot \exp \left\{ -\frac{3Z}{2b^2k(Z-k)} \left[ x_k^2 + y_k^2 + \left( z_k - \frac{kh}{Z} \right)^2 \right] \right\}. \quad (3,2)$$

Die Mittelwerte für die Koordinaten des  $k$ -ten Atoms sind in diesem Fall

$$\bar{x}_k = \bar{y}_k = 0; \quad \bar{z}_k = \frac{kh}{Z}, \quad (3,3)$$

$$\left. \begin{aligned} \bar{x}_k^2 &= \bar{y}_k^2 = \frac{1}{3} b^2 \frac{Z-k}{Z} k, \\ \bar{z}_k^2 &= h^2 \left( \frac{k}{Z} \right)^2 + \frac{1}{3} b^2 \frac{Z-k}{Z} k. \end{aligned} \right\} \quad (3,4)$$

Hieraus folgt

$$\bar{h}_k^2 = \bar{x}_k^2 + \bar{y}_k^2 + \bar{z}_k^2 = h^2 \left( \frac{k}{Z} \right)^2 + b^2 \frac{Z-k}{Z} k. \quad (3,5)$$

Den letzten Ausdruck leiteten KATCHALSKY, KUNZLE und KUHN (24) ab. Man sieht leicht, daß, wenn  $h^2$  gleich seinem Mittelwert  $Zb^2$  ist,  $\bar{h}_k^2 = kb^2$  ist. Wir bestimmen jetzt den Wert  $k$ , der dem Maximum von  $\bar{h}_k^2$  entspricht. Es ergibt sich

$$k_{(\max)} = \frac{b^2 Z^2}{2(b^2 Z - h^2)}, \quad (3,6)$$

wobei  $k \ll Z$  ist. Ist  $h^2 > \frac{1}{2} b^2 Z$  und insbesondere  $h^2$  gleich seinem Mittelwert  $Zb^2$ , so verliert der Ausdruck (3,6) seinen Sinn (entweder ist  $k$  negativ oder größer als  $Z$ ). Das bedeutet, daß

$$(\bar{h}_k^2)_{(\max)} = \bar{h}_z^2 = h^2. \quad (3,7)$$

Ist  $h^2 \ll \frac{1}{2} b^2 Z$ , so ist  $k_{(\max)} < Z$ ; speziell für  $h^2 \rightarrow 0$  gilt  $k_{(\max)} \rightarrow Z/2$ . Im Mittel ist also der Abstand zwischen Anfang und Ende der Kette größer als der Abstand zwischen einem beliebigen anderen Paar seiner Atome und hat somit in der Tat die Bedeutung einer Länge der Kette.  $h$  verliert aber diese Bedeutung für Konfigurationen, bei denen es beträchtlich kleiner ist als sein Mittelwert.

Zur Charakteristik der mittleren Durchmesser der fluktuierenden Kette bestimmen wir das mittlere Abstandsquadrat des  $k$ -ten Atoms von der  $z$ -Achse, d.h. der Geraden, die Anfang und Ende der Kette verbindet. Nach (3,4) gilt

$$\bar{r}_k^2 = \bar{x}_k^2 + \bar{y}_k^2 = \frac{2}{3} b^2 \frac{Z-k}{Z} k. \quad (3,8)$$

Die Verteilungsfunktion für die  $r_k$  erhalten wir aus (3,2), indem wir zu Zylinderkoordinaten übergehen und über  $z_k$  und den Winkel integrieren:

$$W(r_k) r_k dr_k = \frac{3Z}{k(Z-k)b^2} e^{-\frac{3Zr_k^2}{2k(Z-k)b^2}} r_k dr_k. \quad (3,9)$$

$\overline{r_k^2}$  nimmt seinen Maximalwert

$$\overline{r^2} = \frac{1}{6} Z b^2 \quad (3,10)$$

bei  $k = Z/2$  an. Die Verteilungsfunktion für den Abstand des mittelsten Atoms der Kette von der  $Z$ -Achse hat nach (3,9) (wobei in diesem Fall also  $k = Z/2$  ist) die Form

$$W(r) r dr = \frac{12}{Zb^2} e^{-\frac{6r^2}{Zb^2}} r dr, \quad (3,11)$$

$\overline{r^2}$  ist die mittlere quadratische „Breite“ der verknäuelten Kette. Bei dieser Gelegenheit bemerken wir, daß in einer Arbeit von SADRON (25) für  $r^2$  die Formel

$$r^2 = h_{Z/2}^2 - \frac{1}{4} h_z^2$$

(in unseren Bezeichnungen) angegeben wird. Man sieht leicht, daß diese Formel weder für die Mittelwerte noch für die quadratischen Mittel und für die wahrscheinlichsten Werte der in sie eingehenden Größen zutrifft.

Indem wir die „Längen“  $h$  und die „Breiten“  $r$  festhalten, bestimmen wir jetzt die „Dicke“ der geknäuelten Kette. Hierzu legen wir die  $y$ -Achse senkrecht zur  $z$ -Achse durch das Atom mit der Nummer  $Z/2$ . Wir benutzen den Ausdruck (3,1), in dem jetzt (für  $k < Z/2$ )  $i = 0$ ,  $l = Z/2$ ,  $x'' = y'' = z'' = 0$ ,  $x' = 0$ ,  $y' = r$ ,  $z'$  beliebig ist, und erhalten durch Integration über  $y$ ,  $z$  und  $z'$  zwischen  $-\infty$  und  $+\infty$ :

$$W_k(x_k) = \left( \frac{3Z}{2\pi k(z-2k)b^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{3Zx_k^2}{2k(Z-2k)b^2}} \quad (3,12)$$

$$\left( k < \frac{Z}{2} \right).$$

Um die Verteilungsfunktion für den Abstand vom  $k$ -ten Atom bis zur  $y$ - $z$ -Ebene, den wir  $\varrho_k = |x_k|$  nennen, zu erhalten, müssen wir diesen Ausdruck mit Zweifach multiplizieren, da jedem Wertepaar  $\pm x_k$  ein Wert  $\varrho_k$  entspricht:

$$W_k(\varrho_k) d\varrho_k = \left( \frac{6Z}{\pi k(Z-2k)b^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{3Z\varrho_k^2}{2k(Z-2k)b^2}} d\varrho_k \quad (3,12a)$$

$$\left( k < \frac{Z}{2} \right)$$

Hieraus folgt

$$\overline{\varrho_k^2} = \frac{1}{3} b^2 \frac{Z-2k}{Z} k \quad (3,13)$$

$$\left( k < \frac{Z}{2} \right).$$



$\overline{\varrho^2}$  nimmt seinen Maximalwert von

$$\overline{\varrho^2} = \frac{1}{24} Z b^2 \quad (3,14)$$

bei  $k = Z/4$  an.

Die Verteilungsfunktion für  $\varrho$  hat nach (3,12) (mit  $k = Z/4$ ) die Form

$$W(\varrho) d\varrho = \left( \frac{48}{\pi Z b^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{12 \varrho^2}{Z b^2}} d\varrho. \quad (3,15)$$

Analoge Formeln kann man auch für  $k = 3 Z/4$  erhalten.

Den größten Teil der oben abgeleiteten Ergebnisse erhielten KUHN (11) und HUGGINS (26) auf etwas andere Weise.

Die Größen  $\sqrt{\overline{h^2}}$ ,  $\sqrt{\overline{r^2}}$ ,  $\sqrt{\overline{\varrho^2}}$ , die wir als „Länge“, „Breite“ und „Dicke“ des Kettenmoleküls definiert haben, verhalten sich also wie  $1 : 1/\sqrt{6} : 1/2 \sqrt{6}$ . Das

Molekül ist kein dreiaxsiges Ellipsoid, sondern hat „Bohnenform“. In der Tat:

halten wir in einem Molekül mit festen Enden die Richtung fest (die  $y$ -Achse), in der sich das Atom mit der Nummer  $Z/2$  befindet, so sehen wir, daß die Dichte der Elemente in dieser Richtung größer ist als in der senkrechten. Eine ähnliche Überlegung gilt für das Atom mit der Nummer  $Z/4$ , das die  $x$ -Achse festlegt.

Die Bedeutung unserer oben gewonnenen Ergebnisse besteht im folgenden. Beginnt

irgendeine Kette im Koordinatenursprung, so muß sie im Laufe einer hinreichend langen Zeit infolge der Schwankungen ihrer Konfiguration bei vorgegebenem Wert  $h$  eine Kugel mit dem Radius  $h$  überstreichen. Folglich ist das zeitliche Mittel der räumlichen Konfiguration der Kette eine Kugel. Betrachtet man nun nur diejenigen Konfigurationen,

bei denen die Kette, die im Koordinatenursprung beginnt, an einem gegebenen Punkt der Oberfläche dieser Kugel endet, so erfüllen diese Konfigurationen ein Rotationsellipsoid, dessen große Achse gleich  $h$  ist, und dessen kleine Achse bei gegebenem Wert von  $h$  verschiedene Werte  $r$  annehmen kann, entsprechend der Verteilungsfunktion (3,10). Hierbei liegt das Atom mit der Nummer  $Z/2$  in der Umgebung des größten Querschnitts des Ellipsoids. Beschränkt man sich schließlich auf Konfigurationen, die einer bestimmten Lage des Atoms mit der Nummer  $Z/2$  in dieser Umgebung entsprechen, so erfüllen sie eine bohnenförmige Figur. Die „Bohne“ ist also die Konfiguration der Kette in einem fest mit ihr verbundenen Koordinatensystem (dem molekular ruhenden Koordinatensystem). Die Abb. 5 illustriert das Gesagte. Offenbar widerspricht diese unsymmetrische Form des Moleküls der Kugelsymmetrie der Funktion (2,6) und der Zylindersymmetrie der Funktion (3,10) durchaus nicht. Es

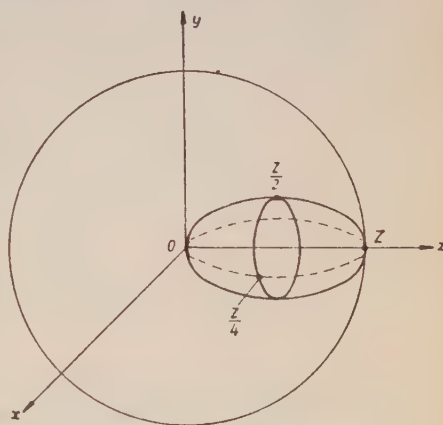


Abb. 5: Die Konfiguration einer polymeren Kette.

handelt sich einfach um eine verschiedene Auswahl der statistischen Gesamtheit.

Die oben dargelegten Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Abmessungen der Kette in den drei Dimensionen (ihre „Länge“, „Breite“ und „Dicke“) voneinander unabhängig sind. Man kann also  $h$ ,  $r$  und  $q$  als unabhängig veränderliche Variable betrachten. Es ist jedoch klar, daß diese Schlußfolgerung für die stark in die Länge gezogenen Ketten nicht richtig sein kann, denn bei  $h \rightarrow Zb$  müssen  $r$  und  $q$  gegen Null gehen (sämtliche oben durchgeführten Rechnungen beziehen sich auf die GAUSSsche Näherung, d. h. auf den Fall  $h \ll Zb$ ).

In der Tat stützen sich alle unsere Rechnungen auf die Funktion (2,5), die wir durch Multiplikation von drei Funktionen vom Typ (2,4) erhielten. Diese Multiplikation ist aber nur gerechtfertigt, solange wir annehmen können, daß die mittleren quadratischen Projektionen der Länge  $b$  des statistischen Elements auf drei zueinander senkrechte Richtungen einander gleich, nämlich  $b^2/3$  sind [vergleiche (2,1)]. Zum Zwecke einer eingehenderen Behandlung dieses Problems müssen wir die Mittelwerte von  $b_x^2$  für eine Kette mit festem  $h$  berechnen. Unter Benutzung von (2,14a) erhalten wir leicht (27):

$$\bar{b}_x^2 = \frac{h}{Z\beta}$$

oder unter Berücksichtigung von (2,20):

$$\bar{b}_x^2 = \frac{1}{3} b^2 \left[ 1 - \frac{3}{5} \left( \frac{h}{Zb} \right)^2 + \dots \right].$$

Hieraus geht hervor, daß bei  $h \ll Zb$

$$\bar{b}_x^2 = b^2/3$$

gilt und daß infolgedessen die Durchmesser der Kette in drei zueinander senkrechten Richtungen nicht voneinander abhängen.

Man muß jedoch darauf hinweisen, daß diese Unabhängigkeit nur deshalb gilt, weil wir das endliche Volumen der Kettenglieder sowie die Wechselwirkung der Glieder, die um einen großen Abstand längs der Kette voneinander entfernt sind, nicht berücksichtigen (vergleiche den Schluß des Abschnitts 1 und den Abschnitt 6).

In einer Anzahl von Fällen ist die bequemste — und unmittelbar experimentell bestimmbare — (siehe Abschnitt 7) geometrische charakteristische Größe der Kette nicht die „Länge“  $h$ , sondern das mittlere Quadrat des Trägheitsradius  $\bar{R}^2$ . Zur Berechnung dieser Größe definieren wir die Lage des  $k$ -ten Atoms der Kette zum Koordinatenursprung durch den Vektor  $\mathfrak{h}_{0k}(x_{0k}, y_{0k}, z_{0k})$  und die Lage des Schwerpunkts der Kette durch den Vektor  $\mathfrak{h}_{0c}(x_{0c}, y_{0c}, z_{0c})$ . Das mittlere Quadrat des Trägheitsradius einer Kette aus gleichartigen Atomen wird dann gegeben durch den Ausdruck

$$\bar{R}^2 = \frac{1}{Z} \sum_{k=0}^Z \bar{\mathfrak{s}}_k^2, \quad (3,16)$$

mit

$$\mathfrak{s}_k = \mathfrak{h}_{0k} - \mathfrak{h}_{0c}.$$

Offenbar ist

$$\eta_{0c} = \frac{1}{Z} \sum_{i=0}^Z \eta_{0i}.$$

Wir haben

$$\begin{aligned} \overline{s_k^2} &= \overline{h_{0k}^2} - 2 \overline{(\eta_{0k}, \eta_{0c})} + \overline{h_{0c}^2} \\ &= \overline{h_{0k}^2} - \frac{2}{Z} \sum_{i=0}^Z \overline{(\eta_{0k}, \eta_{0i})} + \frac{1}{Z^2} \sum_{i,j=0}^Z \overline{(\eta_{0i}, \eta_{0j})}. \end{aligned}$$

$\overline{h_{0k}^2}$  berechnet sich mit Hilfe der Formel (2,6) mühelos zu

$$h_{0k}^2 = kb^2.$$

Zur Berechnung der skalaren Produkte muß man die Wahrscheinlichkeit für das gleichzeitige Vorhandensein des  $i$ -ten und des  $k$ -ten Atoms in den Volumenelementen, die durch die Vektoren  $\eta_{0i}$  und  $\eta_{0k}$  beschrieben werden, kennen. Diese Wahrscheinlichkeit ist gleich dem Produkt einer Funktion vom Typ (2,6) mit einer Funktion vom Typ (3,1). Man erhält also leicht

$$\overline{(\eta_{0k}, \eta_{0c})} = kb^2 - \frac{k^2 b^2}{2Z}$$

und

$$\overline{h_{0c}^2} = \frac{1}{3} Zb^2,$$

also

$$\overline{s_k^2} = Zb^2 \left\{ \frac{1}{3} - \frac{k}{Z} \left( 1 - \frac{k}{Z} \right) \right\} \quad (3,17)$$

und

$$\overline{R^2} = \frac{1}{6} Zb^2. \quad (3,18)$$

Die Formeln (3,15) und (3,16) wurden von DEBYE ohne Herleitung veröffentlicht (28). Eine von der unseren etwas verschiedene Ableitung der Formel (3,18) gaben ZIMM und STOCKMAYER (29) (siehe auch 30 und 120). Wir stellen jetzt den Zusammenhang zwischen dem mittleren Quadrat des Trägheitsradius der Kette und ihrer „Länge“, „Breite“ und „Dicke“ fest. Zu diesem Zweck haben wir Rechnungen durchzuführen, ganz ähnlich den beschriebenen, aber an Stelle der Funktion (2,6) müssen wir den Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Lage des betrachteten Atoms in einer Kette bei festen Werten von  $h, r, \varrho_{Z/4}, \varrho_{3Z/4}$  benutzen. Diesen Ausdruck erhält man leicht aus (3,1). Das Ergebnis hat folgende Form:

$$\begin{aligned} \overline{R_{h,r,\varrho_{Z/4},\varrho_{3Z/4}}^2} &= \frac{35}{576} Zb^2 + \frac{1}{12} h^2 + \frac{1}{12} r^2 \\ &+ \frac{5}{48} (\varrho_{Z/4}^2 + \varrho_{3Z/4}^2) - \frac{3}{16} \varrho_{Z/4} \varrho_{3Z/4}. \end{aligned} \quad (3,19)$$

Das Vorhandensein eines von  $h, r, \varrho$  unabhängigen Gliedes in dieser Formel deutet darauf hin, daß sie bei kleinen Werten dieser Parameter nicht mehr zur Charakterisierung der Abmessungen der Kette geeignet ist.

Ist in der Kette nur der Wert von  $h$  festgelegt und sind  $r$  und  $q$  gleich ihren Mittelwerten, also

$$\overline{r^2} = \frac{1}{6} Z b^2, \quad \overline{q_{Z/4}^2} = \overline{q_{3Z/4}^2} = \frac{1}{24} Z b^2, \quad \overline{q_{Z/4}} = \overline{q_{3Z/4}} = 0,$$

so erhalten wir aus (3,19)

$$\overline{k_h^2} = \frac{1}{12} Z b^2 + \frac{1}{12} h^2. \quad (3,20)$$

Diese Formel wird uns im folgenden gute Dienste tun (siehe § 6).

Um genauere Vorstellungen darüber zu gewinnen, inwieweit die Größen  $\overline{h^2}$ ,  $\overline{r^2}$  und  $\overline{q^2}$  die mittleren Abmessungen der Kette gut charakterisieren, ist es zweckmäßig, die Maximalwerte dieser mittleren Abmessungen des Moleküls mit seinen mittleren maximalen Abmessungen zu vergleichen.

Die Formeln (3,5), (3,8) und (3,18) zeigen, daß  $\overline{h_k^2}$ ,  $\overline{r_k^2}$  und  $\overline{q_k^2}$  bei  $k = Z, Z/2$  bzw.  $Z/4$  maximal sind.  $\overline{h_Z^2}$ ,  $\overline{r_{Z/2}^2}$  und  $\overline{q_{Z/4}^2}$  stellen also die maximalen

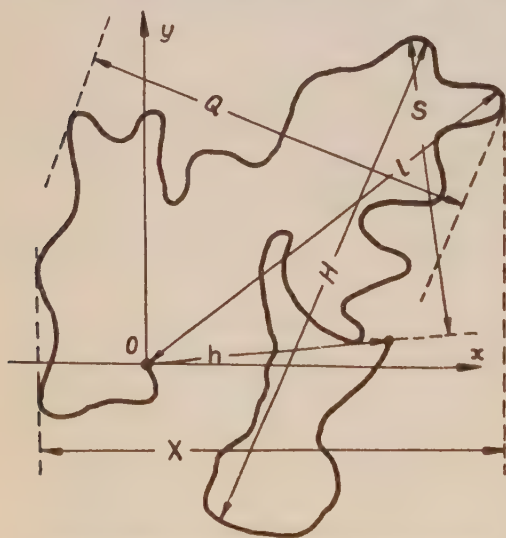


Abb. 6: Äußere Abmessungen einer polymeren Kette.

mittleren Abmessungen der Kette in drei zueinander senkrechten Richtungen dar. Anders liegen die Dinge mit den mittleren maximalen Abmessungen des Moleküls; in diesem Fall werden nicht die Abstände zwischen irgendwelchen festen Punkten in der Kette gemittelt, sondern die Abstände zwischen denjenigen Punkten (die dauernd wechseln), die im betreffenden Zeitpunkt voneinander am weitesten entfernt sind. Natürlich sind die so berechneten mittleren maximalen Abmessungen der Kette stets größer als ihre maximalen mittleren Abmessungen (siehe Abb. 6). Das eben dargelegte Problem wurde von einer Anzahl von Forschern behandelt (11–34) und zwar auf Grund einer Berechnung der Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Kette bestimmte Grenzen erreicht, aber nicht überschreitet. Diese Wahrscheinlichkeit läßt sich mühelos in Analogie zum Problem der Diffusion von Teilchen in einem Gefäß mit absorbierenden Wänden bestimmen. Wir wollen hier nicht auf die Einzelheiten der entsprechenden Rechnungen eingehen und geben nur ihre Ergebnisse an. Die Länge der Kette, d. h. der mittlere Abstand zwischen den beiden am weitesten voneinander entfernten Punkten ist (32):

$$\overline{H} = 1,4 \sqrt{Z b^2} = 1,4 \sqrt{\overline{h^2}} = 1,5 \overline{h}. \quad (3,21)$$



Die mittleren maximalen Abmessungen der Kette sind also etwa anderthalbmal so groß wie ihre maximalen mittleren Abmessungen. Der mittlere Abstand vom Anfangspunkt der Kette zu dem davon am weitesten entfernten Glied ist (33):

$$\bar{L} = 1,2 \sqrt{Zb^2} = 1,2 \sqrt{\bar{h}^2} = 1,3 \bar{h}^1). \quad (3,22)$$

Die mittlere maximale Projektion der Kette auf eine vorgegebene Richtung ist (32):

$$\bar{X} = 0,92 \sqrt{Zb^2} = 0,92 \sqrt{\bar{h}^2} = \bar{h}. \quad (3,23)$$

Zum Vergleich berechnen wir aus (2,4):

$$|\bar{x}| = 0,46 \sqrt{Zb^2} = 0,46 \sqrt{\bar{h}^2} = 0,5 \bar{h}.$$

Es ist also

$$\bar{X} = 2 |\bar{x}|.$$

Die mittleren maximalen Abmessungen des Klumpens sind (32):

$$\bar{Q} = 0,7 \cdot \sqrt{Zb^2} = 0,7 \cdot \sqrt{\bar{h}^2} = 0,8 \bar{h}. \quad (3,24)$$

Wir merken an, daß

$$\bar{Q} = \frac{1}{2} \bar{H}$$

st.

Der mittlere Abstand von der Linie, die die Enden des Moleküls verbindet, bis zu dem davon am weitesten entfernten Glied beträgt

$$\bar{S} = 0,62 \sqrt{Zb^2} = 0,62 \sqrt{\bar{h}^2} = 0,67 \bar{h}. \quad (3,25)$$

Zum Vergleich berechnen wir aus (3,11)

$$\bar{r} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{6}} \sqrt{Zb^2} = 0,36 \sqrt{Zb^2} = 0,36 \sqrt{\bar{h}^2} = 0,39 \bar{h}.$$

Es ist also

$$\bar{Q} = 2 \bar{r} \quad \text{und} \quad \bar{S} = 1,7 \bar{r}.$$

Diese Ergebnisse zeigen, daß wir, wenn wir die Abmessungen der Kette mit Hilfe der Größen  $\bar{h}^2$ ,  $\bar{r}^2$  und  $\bar{\rho}^2$  kennzeichnen, etwas zu niedrige Werte erhalten, wobei aber die Größenordnung richtig wiedergegeben wird. Außerdem liefern uns, wie wir unten sehen werden (siehe Abschnitt 7), die Experimente mit Lösungen von Polymeren nicht die mittleren maximalen Abmessungen der Kette  $H$ , sondern die Größen  $\bar{h}^2$  oder  $\bar{R}^2$ .

#### 4. Geometrie des Kettenmoleküls

Die Ergebnisse, die wir in den vorhergehenden Abschnitten gewonnen haben, bezogen sich auf das Modell einer Kette, die aus  $Z$  frei zusammengehefteten Elementen der Länge  $b$  besteht. Um diese Ergebnisse auf reale Polymere

) In der Arbeit (3) wird ein etwas anderer Wert angegeben:

$$\bar{L} = 1,14 \sqrt{Zb^2}$$

anwenden zu können, muß man sie mit den molekularen Konstanten in Beziehung bringen. Wie schon oben erwähnt, sind die Größen  $Z$  und  $b$  an und für sich in gewissem Maße willkürlich; in alle Endformeln, die sich auf die GAUSSsche Kette beziehen, geht jedoch nur ihre Kombination  $Zb^2$  ein, die, wie wir unten sehen werden, durch die molekularen Konstanten, die die reale Kette charakterisieren, ausgedrückt werden kann, nämlich durch die Anzahl und die Länge der Glieder, die Valenzwinkel und den Grad der Hemmung der inneren Drehung. Die Endformeln, die sich auf die GAUSSsche Kette beziehen, hängen also nicht von der Art der Zerlegung in statistische Elemente ab, d. h. enthalten keinerlei Willkür mehr<sup>1)</sup>.  
Nach der Gleichung (2,8) ist

$$\bar{h}^2 = Zb^2.$$

Um  $Zb^2$  durch die molekularen Konstanten ausdrücken zu können, hat man  $\bar{h}^2$  für die reale polymere Kette auf unabhängigem Wege zu bestimmen. Diese geometrische Aufgabe wurde für Ketten mit freier Drehung von EYRING gelöst (35). In der Folge gaben S. J. BRESSLER und J. I. FRENKEL (36) und dann auch eine Anzahl ausländischer Gelehrter (22, 37—43) Formeln an, die auf verschiedene Fälle gehemmter innerer Drehung anwendbar sind. In allgemeiner Form wurde dieses Problem vor kurzem von den Verfassern dieses Artikels und T. M. BIRSTEIN behandelt (44—46)<sup>2)</sup>.

Wir betrachten eine reale Kette eines linearen Polymers, bestehend aus  $N$  Gliedern von der Länge  $l$ . Jedem Glied ordnen wir einen Vektor  $l_i$  zu, wobei  $i = 1, 2, \dots, N$  ist. Der Abstand zwischen den Enden der Kette wird gegeben durch den Vektor

$$\mathbf{h} = \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i. \quad (4,1)$$

Folglich ist

$$\bar{h}^2 = l^2 \left\{ N + 2 \sum_{i=2}^N \sum_{j=1}^{i-1} \overline{(i, j)} \right\}, \quad (4,2)$$

wobei  $\overline{(i, j)}$  der mittlere Cosinus des Winkels zwischen den Vektoren  $l_i$  und  $l_j$  ist. Zur Berechnung von  $\overline{(i, j)}$  ordnen wir jedem Vektor  $l_i$ ,  $l_j$  ein rechtshändiges Koordinatensystem zu, dessen z-Achse in Richtung des Vektors liegt (Abb. 7). Dann gilt, wenn  $A_k$  die Matrix der Cosinus der Winkel zwischen den Achsen des  $(k+1)$ -ten und des  $k$ -ten Koordinatensystems ist

$$\overline{(i, j)} = \left\{ \prod_{k=j}^{i-1} A_k \right\}_{33}. \quad (4,3)$$

<sup>1)</sup> Wie wir oben sahen, hängen die Formeln, die sich auf die LANGEVINSche Näherung beziehen, nicht nur von  $Zb^2$ , sondern auch von  $Z$  und  $b$  einzeln ab.

Gewöhnlich wählt man  $Z$  und  $b$  so, daß sowohl die mittlere quadratische als auch die maximale Länge der frei zusammengehefteten Kette mit den entsprechenden Abmessungen der realen Kette übereinstimmen.

<sup>2)</sup> Entsprechende Ergebnisse erhielt unabhängig von uns der chinesische Forscher A. CHIN TANG (120).



Durch Mittelung erhalten wir

$$\bar{A} = \begin{pmatrix} -\eta \cos \alpha & -\varepsilon & \eta \sin \alpha \\ -\varepsilon \cos \alpha & \eta & \varepsilon \sin \alpha \\ \sin \alpha & 0 & \cos \alpha \end{pmatrix}, \quad (4,10)$$

wobei  $\eta$  und  $\varepsilon$  die Mittelwerte des Cosinus bzw. des Sinus des Winkels der inneren Drehung sind:

$$\eta = \overline{\cos \varphi} = \frac{\int_{-\pi}^{+\pi} e^{-\frac{U(\varphi)}{kT}} \cos \varphi d\varphi}{\int_{-\pi}^{+\pi} e^{-\frac{U(\varphi)}{kT}} d\varphi}, \quad \varepsilon = \overline{\sin \varphi}. \quad (4,11)$$

$U(\varphi)$  ist die potentielle Energie der inneren Drehung.

Aus (4,8) folgt die Formel (4,6)<sup>1)</sup>:

$$\bar{h}^2 = Nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{1 - \eta^2 - \varepsilon^2}{(1 - \eta)^2 + \varepsilon^2}. \quad (4,12)$$

Sind die Anhängsel an der Kette symmetrisch verteilt, so ist die Potentialfunktion  $U(\varphi)$  gerade und  $\varepsilon = 0$ . Dies ist der Fall beispielsweise für Polymere wie Polyäthylen und Polyisobutylen. In diesem Fall nimmt die Formel (4,12) die wohlbekannte Form (41, 42, 22) an:

$$\bar{h}^2 = Nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{1 + \eta}{1 - \eta}. \quad (4,13)$$

Wir haben also die mittlere quadratische Länge der Kette durch die molekularen Konstanten  $N$ ,  $l$ ,  $\alpha$ ,  $\eta$  und  $\varepsilon$  ausgedrückt.

Ist die Drehung stark gehemmt, so ist  $\eta$  nahezu Eins und  $\varepsilon$  nahezu Null, und die Formel (4,12) geht über in die Formel von S. J. BRESLER und J. I. FRENKEL (36):

$$\bar{h}^2 = Nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{2}{1 - \eta}. \quad (4,14)$$

Diese Formel gilt für sehr lange und starre Ketten.

Ist die Drehung völlig frei, so ist  $\eta = \varepsilon = 0$ , und wir erhalten aus (4,12) die Formel von EYRING (35):

$$\bar{h}^2 = Nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha}. \quad (4,15)$$

Die Bereiche, innerhalb derer die Formeln (4,13) bis (4,15) mit einer Genauigkeit bis zu 5% anwendbar sind, sind in Abb. 8 dargestellt. Aus den Formeln:

<sup>1)</sup> Die Formel (4,12) gilt für Ketten, bei denen sämtliche R-Gruppen nach der gleichen Seite hin abzweigen. Offenbar müssen die Abmessungen von Ketten mit asymmetrischen Anhängseln wesentlich von der Stereoisomerie in der Kette abhängen. Hierzu siehe weiter unten.



(4,7) und (4,12) ergeben sich auch alle übrigen Ausdrücke, die in der Literatur auftreten (37, 38, 39). Hier werden wir darauf nicht näher eingehen [s. (44)]. Die von den Verfassern dieses Artikels entwickelte Methode zur Berechnung von  $\bar{h}^2$  ist auch auf Ketten aus verschiedenen Gliedern anwendbar. So erhalten wir für Ketten, die aus zwei abwechselnd angeordneten Bindungstypen bestehen, welche durch verschiedene Werte  $\eta_1$  und  $\eta_2$  des mittleren Cosinus des Drehungswinkels gekennzeichnet sind ( $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0$ ):

$$\bar{h}^2 = N l^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \cdot \frac{1 - \eta_1 \eta_2}{(1 - \eta_1)(1 - \eta_2)}. \quad (4,16)$$

Wie man leicht sieht, geht bei  $\eta_1 = \eta_2 = \eta$  die Formel (4,16) in den einfacheren Ausdruck (4,13) über.

Von allen Problemen dieser Art hat die größte Bedeutung die Bestimmung der Länge der Ketten des Trans-Polyisoprens (Naturkautschuk) und des Cis-Polyisoprens (Guttapercha). Ein solcher Vergleich wurde von WALL (47) und BENOIT (38) für ein Modell durchgeführt, das die Hemmung der Drehung nicht berücksichtigt; es ergeben sich folgende Werte:

$$\sqrt{\bar{h}^2} = 2,90 \cdot \sqrt{N} \text{ \AA} \quad (\text{trans}),$$

$$\sqrt{\bar{h}^2} = 2,01 \cdot \sqrt{N} \text{ \AA} \quad (\text{cis}).$$

Zum Vergleich erwähnen wir, daß eine aliphatische Kette mit freier Drehung [siehe (4,15)] die Länge

$$\text{hat.} \quad \sqrt{\bar{h}^2} = 2,18 \cdot \sqrt{N} \text{ \AA}$$

Das Kautschukmolekül ist also etwa um 44 % länger als das Guttaperchamolekül. Vor kurzem führte MARKOWITSCH (30) im Rahmen des WALLschen Modells eine eingehendere Untersuchung der Abhängigkeit der Abmessungen eines Moleküls vom Typ des Polybutadiens vom Prozentgehalt der cis- und trans-Konfiguration [sowie auch vom Verhältnis der Bindungen vom Typ (1,2) und (1,4)] durch. Wegen der geringen Genauigkeit des benutzten Modells (Vernachlässigung der Hemmung der Drehung) kann man allen diesen Ergebnissen keine besondere quantitative Bedeutung beimessen. Wir müssen hervorheben, daß die Formeln (4,12) bis (4,15) nur für lange Ketten mit  $N \gg 1$  gültig sind. Für kleine  $N$  ergeben sich andere Ausdrücke. So erhalten wir z. B. an Stelle von (4,13) aus (4,7) (44):

$$\bar{h}^2 = N l^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{1 + \eta}{1 - \eta} - 2 l^2 \frac{\cos \alpha \cdot (1 + \eta^2) + 2 \eta}{(1 - \cos \alpha)^2 (1 - \eta)^2} + \Delta, \quad (4,17)$$

(wobei man das Glied  $\Delta$  in praktisch allen Fällen vernachlässigen kann). Übersieht man diesen Umstand, so erhält man fehlerhafte Ergebnisse. So wird etwa in einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit von UBBELOHDE und

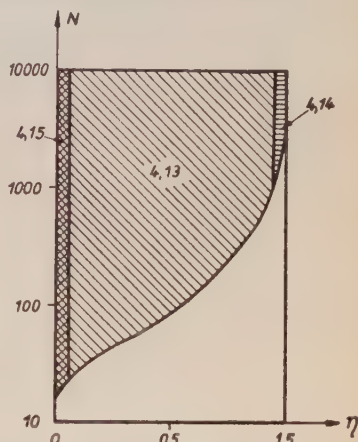


Abb. 8: Anwendbarkeitsgebiete der Formeln (4,13) — (4,15) (mit einer Genauigkeit bis zu 5%).

WOODWARD (48) der Versuch unternommen, die Formel (4,13) auf die niedermolekularen Paraffine bis zum  $n$ -Oktan ( $N = 7$ ) anzuwenden. Nach (4,11) muß die Größe  $\eta$  in Formel (4,13) mit wachsender Temperatur abnehmen. Infolgedessen muß auch die Größe  $\bar{h}^2$  abnehmen. UBBELOHDE und WOODWARD diskutieren experimentelle Daten über die Viskosität der Paraffine im gasförmigen Zustand, die keine solche Abnahme zeigen, und ziehen daraus den Schluß, daß die herrschenden Vorstellungen über den Charakter des Potentials  $U(\varphi)$  falsch seien [vergleiche (49)]. Tatsächlich ist die Formel (4,13) auf diesen Fall nicht anwendbar, und an ihrer Stelle muß die Formel (4,16) benutzt werden. Man kann leicht zeigen, daß bei richtiger Rechnung im Temperaturintervall zwischen  $+80$  und  $+200^\circ\text{C}$ , auf das sich die diskutierten Daten beziehen, keine wesentliche Temperaturabhängigkeit der Größe  $\bar{h}^2$  vorliegen kann. Deshalb widersprechen diese Daten durchaus nicht den allgemein anerkannten Vorstellungen über das Hemmungspotential  $U(\varphi)$ .

Die dargelegte Theorie zeigt, daß die linearen polymeren Moleküle stark zusammengeknäuelte sind und Klumpenform haben. Dies gilt jedoch nicht für die Ketten mit kleinen Werten von  $N$ . W. N. ZWETKOW und W. A. MARININ (50) untersuchten den KERR-Effekt in Lösungen der Alkohole  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$  mit Werten  $n$  von 3 bis 26 und stellten fest, daß diese Moleküle nicht wesentlich zusammengeknäuelte sind und praktisch hinreichend starre Gebilde darstellen. Hiervon zeugen auch die Daten über die Schwingungsspektren der  $n$ -Paraffine (51).

Andererseits gibt es viele verschiedenartige experimentelle Beweise für die starke Verknäuelung der langen polymeren Ketten in Lösungen.

Eine überzeugende unmittelbare Bestätigung für diese Verknäuelung liefert die Arbeit von W. N. ZWETKOW und E. W. FRISMAN (52, 6), in der festgestellt wird, daß die Doppelbrechung des Polystyrols im Magnetfeld mit wachsendem Polymerisationsgrad abnimmt. Das deutet darauf hin, daß die längeren Ketten stärker zusammengeknäuelte und daher isotroper sind als die kurzen. Läge keine Verknäuelung vor, so müßte offenbar die Doppelbrechung linear mit wachsendem Polymerisationsgrad ansteigen. Die Untersuchung des dynamo-optischen Effekts in Polyisobutylenlösungen [W. N. ZWETKOW und E. W. FRISMAN (53, 6)] zeigt, daß die Eigenanisotropie des polymeren Moleküls in der Lösung von der gleichen Größenordnung ist wie die Anisotropie des Monomers, wie das in einer statistisch zusammengeknäuelten Kette der Fall sein muß.

Von der starken Verknäuelung der Kette zeugen auch die Daten über Viskosität und Diffusion in Lösungen von Polymeren. Unmittelbare Bestimmungen der Abmessungen der polymeren Moleküle in Lösungen auf Grund der Winkelasymmetrie und der Intensität des Streulichts (54) sowie auf Grund der kürzlich von W. N. ZWETKOW vorgeschlagenen Methode (55) liefern ebenfalls Ergebnisse, die die starke Verknäuelung der Kette bestätigen (vergleiche hierzu Abschnitt 7).

## 5. Theorie der Drehungsisomerie der linearen Polymere

Die Bestimmung der Potentialfunktion der inneren Drehung  $U(\varphi)$  in allgemeiner Form ist äußerst schwierig. In diesem Paragraphen behandeln wir die Grundtatsachen der Theorie der inneren Drehung um die Einzelbindungen und ihren Einfluß auf Abmessungen und Biegsamkeit der polymeren Ketten. Wie Untersuchungen der thermodynamischen Eigenschaften der niedermolekularen Stoffe mit Einzelbindungen ergaben, ist die innere Drehung in den Molekülen stets mehr oder minder stark gehemmt (56, 57). Der Grund für diese Hemmung liegt in der Abstoßung der nicht aneinander gebundenen Atome, die in den meisten Fällen zu der stabilen Trans-Konfiguration des Moleküls führt. So ist beispielsweise beim Äthan die in Abb. 9a dargestellte Konfiguration stabiler als die in Abb. 9b dargestellte. Die Energiedifferenz dieser Konfigurationen des Äthans beträgt 2750 cal/Mol. Die experimentellen Werte für die Höhe der Potentialschwelle der inneren Drehung, gewonnen aus thermodynamischen Daten, lassen sich im Fall der Kohlenwasserstoffe mit hinreichender Genauigkeit durch die empirische Beziehung (58)

$$U = \sum_{i,k} \frac{C_{ik}}{r_{ik}^6}, \quad (5,1)$$

wiedergeben, wobei  $C_{ik}$  Konstanten und  $r_{ik}$  die Abstände zwischen den nicht aneinander gebundenen Atomen  $i$  und  $k$  sind. Kürzlich

wurde der Versuch unternommen, diese Abhängigkeit durch Behandlung der elektrostatischen, Quadrupol-Wechselwirkung zu begründen (59). Gegen diesen Versuch können gewichtige Einwände erhoben werden (60). Offenbar reduzieren sich die Kräfte, die die innere Drehung hemmen, nicht auf einen einzigen Typ (61, 62, 63). Ihr Charakter und die Größenordnung ihrer Energien sind wahrscheinlich genauso wie im Fall der intermolekularen Wechselwirkung.

Eine Näherungsform für die Funktion  $U(\varphi)$  des Äthans ist

$$U(\varphi) = \frac{1}{2} U_0 (1 - \cos 3\varphi), \quad (5,2)$$

wobei  $U_0$  die Höhe der Potentialschwelle ist (Abb. 10). In dem Fall, daß nur eine stabile Konfiguration vorhanden ist, hat das Potential  $U(\varphi)$  die Form (36) (Abb. 11)

$$U(\varphi) = \frac{1}{2} U_0 (1 - \cos \varphi). \quad (5,3)$$

Hat das Molekül keine Axialsymmetrie, so führt eine innere Drehung auf mehrere energetisch nicht gleichwertige Konfigurationen, die sogenannten Drehungsisomere (10). Ihre Eigenschaften und ihre Struktur kann man mit

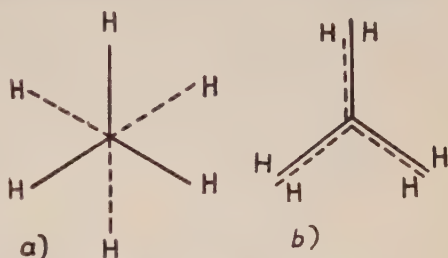


Abb. 9: Äthanmolekül; a) trans-Konfiguration; b) cis-Konfiguration.



Hilfe der Methoden der Molekularoptik, der Spektroskopie usw. untersuchen (64, 65).

Die Potentiale (5,2) und (5,3) sind zur Charakterisierung der inneren Drehung ungeeignet, wenn Drehungsisomerie vorliegt (Abb. 12). In diesem Fall kann man etwa eine Funktion folgenden Typs verwenden (49):

$$U(\varphi) = \frac{1}{2} U_0 \{ x (1 - \cos \varphi) + (1 - x) (1 - \cos 3\varphi) \}, \quad (5,4)$$

[siehe auch (42)].

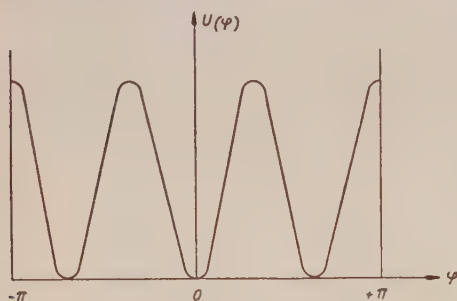


Abb. 10: Potential der inneren Drehung im Äthanmolekül.

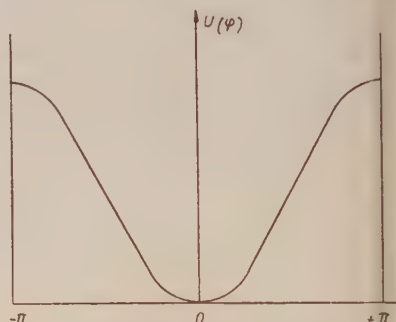


Abb. 11: Potential der inneren Drehung bei Vorhandensein einer einzigen stabilen Konfiguration.

Man hat versucht, diese Näherungsausdrücke zur Berechnung der Größe  $\eta = \cos \varphi$  im Fall der polymeren Ketten zu verwenden. Die erste derartige Behandlung der Drehung in diesen Ketten findet sich in der zitierten Arbeit von S. J. BRESSLER und J. I. FRENKEL (36); sie beschränkten sich auf die

Betrachtung der Drehschwingungen um eine einzige Gleichgewichtslage, d. h. auf das Potential (5,3). Mit Hilfe der Funktion  $U(\varphi)$  nach (5,3) läßt sich  $\eta$  bestimmen. Aus (4,11) und (5,3) folgt (38):

$$\eta = -i \frac{J_1\left(i \frac{U_0}{2kT}\right)}{J_0\left(i \frac{U_0}{2kT}\right)}, \quad (5,5)$$

wobei  $J$  die BESSELFunktionen sind.

Zur Berechnung von  $\eta$  mit Hilfe von (5,4) ist eine numerische Integration erforderlich. Eine weitere Verfeinerung der Form von  $U(\varphi)$  führt zu großen rechnerischen Schwierigkeiten.

Eine innere Drehung in einer polymeren Kette führt stets zu energetisch nicht gleichwertigen Konfigurationen, denn die höchstmögliche Symmetrie eines Elements einer polymeren Kette ist  $C_1$  oder  $C_2$ . Statt eine stetige Poten-

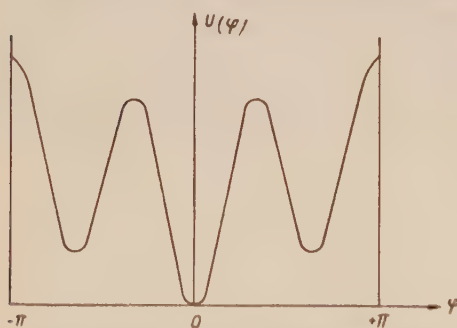


Abb. 12: Potential der inneren Drehung bei Vorliegen einer Drehungsisomerie.



tialfunktion  $U(\varphi)$  vom Typ (4,5) oder irgendeiner komplizierteren Form zu betrachten, kann man ein lineares Polymer als Gemisch von Drehungs-isomeren ansehen (66, 67). In nullter Näherung nehmen wir an, daß jede Bindung nur bestimmte Gleichgewichtslagen mit diskreten Werten  $\varphi_i$  einnehmen kann. Greifen wir z. B. eine C-C-Bindung aus dem Polyäthylen-molekül heraus und schreiben dementsprechend seine Formel

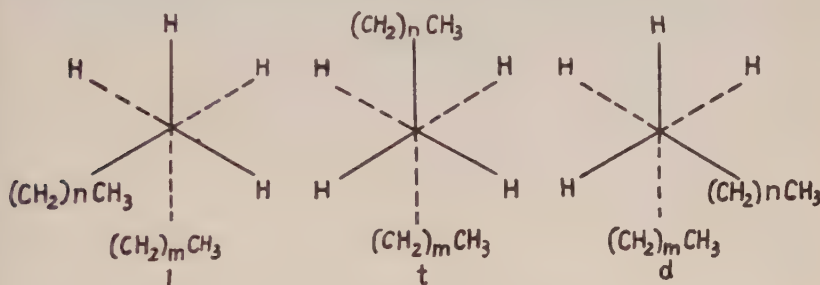


Abb. 13a: Drehungsisomerie des Polyäthylens.

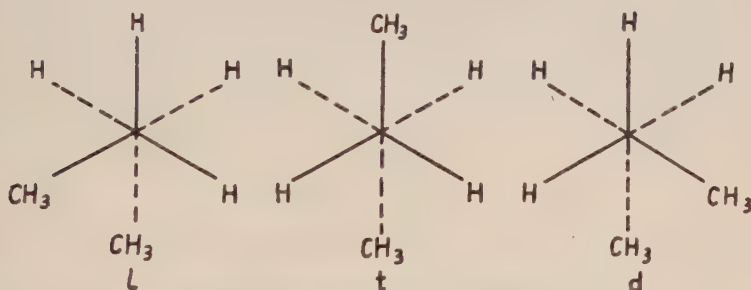


Abb. 13b: Drehungsisomerie im n-Butan.

Bei einer Drehung um diese Bindung entstehen die Drehungsisomeren  $t$ ,  $d$  und  $l$  (Abb. 13a), entsprechend die Drehungsisomeren des  $n$ -Butans (Abb. 13b). Das trans-Isomer ist das stabilste.

Offenbar läßt sich die Integration von (4,11) in diesem Fall angenähert durch die bedeutend einfachere Summation ersetzen:

$$\eta = \frac{\sum_{i=1}^n g_i \cos \varphi_i}{\sum_{i=1}^n g_i} \quad (5,6)$$

<sup>1)</sup> In der nächsten Näherung, bei Berücksichtigung der kleinen Drehschwingungen um die Gleichgewichtslagen für jedes Drehungsisomer, erhalten wir bei Potentialschwellen  $U_i$ , die bedeutend größer sind als  $kT$ :

$$\eta = \frac{\sum_{i=1}^n g_i \cos \varphi_i \left(1 - \frac{kT}{U_i}\right)}{\sum_{i=1}^n g_i}$$

[siehe (67)].

dabei ist  $g_i$  das statistische Gewicht des  $i$ -ten Isomers:

$$g_i = e^{-\frac{F_i}{kT}}, \quad (5,7)$$

$F_i$  ist die freie Energie des Isomers. In der Näherung, die die Drehschwingungen nicht berücksichtigt, ist die Differenz der freien Energien der Drehungsisomere gleich der Differenz ihrer inneren Energien:  $\Delta F_i \cong \Delta U_i$ . Läge keine Drehungsisomerie vor und wären alle  $g_i$  einander gleich, so würden wir erhalten

$$\eta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \cos \varphi_i \quad (5,8)$$

und wenn die Energieminima äquidistant verteilt sind, gilt:

$$\eta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \cos \frac{2\pi}{n} i = 0, \quad (5,8a)$$

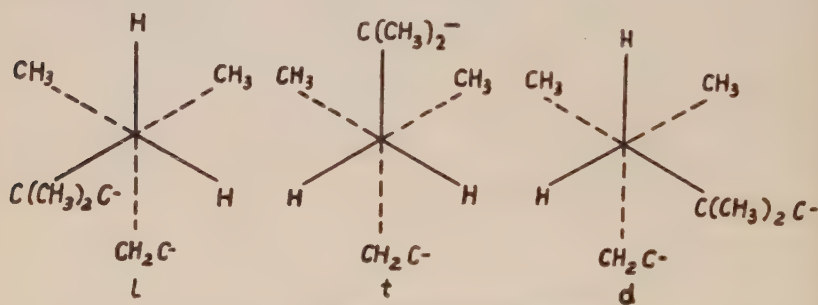


Abb. 13c: Drehungsisomerie bei Polyisobutylen.

d. h. es ist  $\eta = 0$  bei beliebig hohen Potentialschwellen, ebenso wie im Fall der völlig freien Drehung.

Im thermodynamischen Gleichgewichtszustand werden also die Größen  $\eta$  und  $\epsilon$  und damit auch der Grad der Verknäuelung der Kette nicht durch die Höhen der Potentialschwellen gegeben, die die Drehungsisomere voneinander trennen, sondern durch die Differenzen der inneren Energien dieser Isomere. Das kinetische Verhalten der Kette, d. h. ihre Relaxationseigenschaften müssen natürlich wesentlich von den Potentialschwellen der inneren Drehung abhängen.

Bei gegebener Temperatur läßt sich die polymere Kette durch einen bestimmten Wert der Gleichgewichtskonstanten der Drehungsisomere kennzeichnen. Angenommen, die Kette bestehe aus  $N$ -Gliedern.  $N_1$  Glieder befinden sich in der Lage  $\varphi_1$ ,  $N_2$  in der Lage  $\varphi_2$  usw. Dann ist

$$N_i = \frac{N e^{-\frac{F(\varphi_i)}{kT}}}{\sum_{j=1}^N e^{-\frac{F(\varphi_j)}{kT}}}, \quad (5,9)$$

$$\sum_i N_i = N.$$

Bei gegebenen Werten der  $N_i$  können sich die Drehungsisomere auf sehr viele Arten über die Kette verteilen. Die Anzahl dieser Arten ist

$$\frac{N!}{\prod_i N_i!} \quad (5,10)$$

Allen diesen Verteilungen entspricht die gleiche Energie der Kette, und sie sind infolgedessen gleich wahrscheinlich. Jeder Verteilung entspricht ein bestimmter Wert  $h$  der „Länge“ der Kette. Das bedeutet jedoch nicht, daß alle Werte von  $h$  zwischen Null und dem Maximalwert gleich wahrscheinlich sind, denn verschiedenen Werten von  $h$  entsprechen verschiedene Anzahlen von Verteilungen.

Offenbar läßt sich grundsätzlich eine Formel für die mittlere quadratische Länge der Kette vom Typ (4,13) ableiten, indem man von den statistischen Gewichten der Drehungsisomere ausgeht. Dieses Problem läßt sich mit Hilfe der Methode der MARKOWSchen Kette (17, 18) lösen und wurde von einem der Verfasser in der Arbeit (67) für den ebenen Fall behandelt. Das Ergebnis der Rechnung entsprach natürlich der Formel (4,13). Analog kann man offenbar auch die Verteilungsfunktion der Kettenlängen ableiten.

Wir sehen, daß der Grad der Verknäuelung der polymeren Kette — ihre thermodynamische Biegsamkeit — eine explizite Funktion der statistischen Gewichte der Drehungsisomere und damit der Temperatur ist. In der Tat

läßt sich der Faktor  $\frac{1+\eta}{1-\eta}$  in der Formel (4,13) folgendermaßen darstellen.

$$\frac{1+\eta}{1-\eta} = \frac{\sum_{i=1}^n e^{-\frac{F(\varphi_i)}{kT}} (1 + \cos \varphi_i)}{\sum_{i=1}^n e^{-\frac{F(\varphi_i)}{kT}} (1 - \cos \varphi_i)} \quad (5,11)$$

Wir betrachten einige der einfachsten Fälle. Für Polymere vom Typ des Polyäthylens und des Polyisobutylens haben wir  $\varphi_1 = 0^\circ$ ,  $\varphi_2 = 120^\circ$ ,  $\varphi_3 = 240^\circ$ . Setzen wir als Nullwert für die freie Energie den Wert  $F(\varphi_1)$  fest, so gilt  $F(\varphi_1) = 0$ ,  $F(\varphi_2) = F(\varphi_3) = \Delta F \cong \Delta U$ . Es ist also

$$\frac{1+\eta}{1-\eta} = \frac{2 + e^{-\frac{\Delta U}{kT}}}{3 e^{-\frac{\Delta U}{kT}}} \quad (5,11a)$$

Je kleiner  $\Delta U$ , desto näher liegt  $\eta$  bei dem Wert Null und desto höher ist der Verknäuelungsgrad der Kette. Aus anschaulichen stereochemischen Überlegungen geht hervor, daß die Kette des Polyisobutylens stärker verknäuel sein muß (eine größere thermodynamische Biegsamkeit besitzen muß) als die Kette des Polyäthylens. In der Tat unterscheiden sich die Drehungsisomere des Polyisobutylens nur sehr wenig voneinander (Abb. 13c), während sie

sich beim Polyäthylen wesentlich unterscheiden (Abb. 13a). In Abb. 14 ist der ungefähre Verlauf der Potentialkurven  $U(\varphi)$  für das Polyäthylen und das Polyisobutylene angedeutet.

Der Verknäuelungsgrad von polymeren Ketten mit asymmetrischen Anhängseln (Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohol usw.), die nach dem

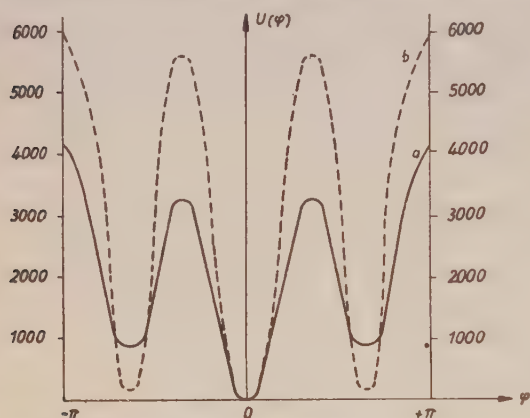


Abb. 14: Potential der inneren Drehung beim Polyäthylen (Kurve a) und beim Polyisobutylene (Kurve b).

Schema ( $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ ) gebaut sind, hängt wesentlich davon ab, ob die  $R$ -Gruppen an der gleichen Seite oder an verschiedenen Seiten der Kette angeordnet sind. Im ersten Fall ( $dl$ -Konfiguration, siehe Abb. 15a) müssen die Abmessungen der Kette kleiner sein als im zweiten Fall ( $dd$ -Konfiguration, siehe Abbildung 15b).

Bei der Mehrzahl der Polymeren des behandelten Typs sind offenbar die Stereoisomere längs der Kette mehr oder weniger zufällig verteilt. Dagegen liegt beispielsweise beim

Polyvinylchlorid eine bestimmte Ordnung der Anhängsel in  $dl$ -Lage vor (1, 71). Möglicherweise hängt die Stereoisomerie in polymeren Ketten in

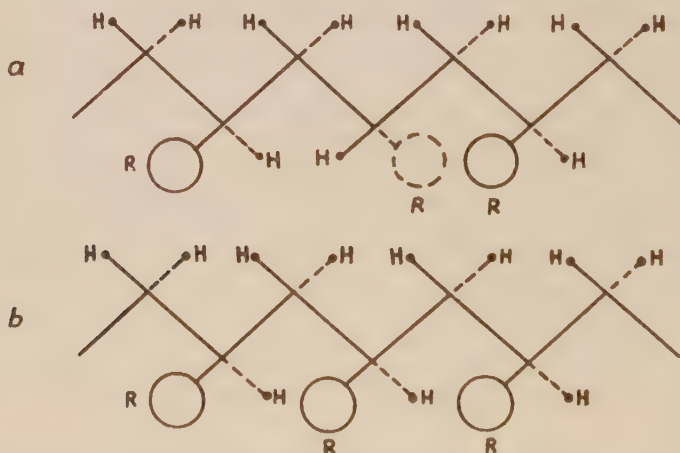


Abb. 15: Die Stereoisomerie im Polystyrol.

gewissem Grade von den Polymerisationsbedingungen ab; dies könnte einer der Gründe für die verschiedenen Viskositäten und verschiedenen Kristallisationsfähigkeiten von Proben des gleichen Polymers, die bei verschiedenen Temperaturen hergestellt wurden, sein.



Wie wir sehen, kann man aus einfachen stereochemischen Überlegungen wesentliche Rückschlüsse auf die Eigenschaften der Ketten ziehen. Die Theorie der Drehungsisomerie ermöglicht aber noch genauere quantitative Berechnungen von  $\eta$  und  $\varepsilon$ . Ausgehend von der empirischen Formel (5,1) und den bekannten experimentellen Werten der Potentialschwellen für die Moleküle des Äthans und des Propans kann man die Konstanten  $C_{ik}$  bestimmen, die die gegenseitige Abstoßung der Gruppen H und H bzw.  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_3$  kennzeichnen. Man erhält

$$C_{\text{H,H}} = 4,4 \cdot 10^5 \frac{\text{cal} \cdot \text{\AA}^5}{\text{Mol}}, \quad C_{\text{H,CH}_3} = 7,6 \cdot 10^5 \frac{\text{cal} \cdot \text{\AA}^5}{\text{Mol}},$$

$$C_{\text{CH}_3, \text{CH}_3} = 13,1 \cdot 10^5 \frac{\text{cal} \cdot \text{\AA}^5}{\text{Mol}}.$$

Die mit Hilfe dieser Werte berechneten Potentialschwellen für das Iso-Butan und für das Tetramethylmethan stimmen gut mit dem Experiment überein. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse dieser Rechnungen für verschiedene Polymere zusammengestellt (68).

Tabelle 1:

Polymer	Bindung, um die die Drehung erfolgt	Drehungs-isomere, in Grad	$\Delta U$ (cal/Mol)	$\eta$
Polyäthylen	$\text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2$	0, 120, 240	$\Delta U_{120} = \Delta U_{240} = 800$	0,5
Polyisobutylen	$\text{H}_2\text{C} - \text{C}(\text{CH}_3)_2$	0, 120, 240	$\Delta U_{120} = \Delta U_{240} = 180$	0,1
Polyisopren (1,4) cis (Naturkautschuk)	$\text{CH} = \text{CH}$	180	( $\infty$ )	— 1
	$\text{CH} - \text{CH}_2$	90, 270	$\Delta U_{270} = 0$	0,3*)
	$\text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2$	90, 270	$\Delta U_{270} = 0$	0,1*)
	$\text{CH}_2 - \text{CH}_2$	0, 120, 240	$\Delta U_{120} = \Delta U_{240} = 1000$	0,5

\*) Im Fall der Drehung um eine Einzelbindung, die einer Doppelbindung benachbart ist, läßt sich wegen der Ausglättung der Potentialkurve (siehe Abb. 16) die Formel (5,6) nicht benutzen. Die in der Tabelle angegebenen Werte für  $\eta$  wurden durch numerische Integration nach der Formel (4,11) berechnet.

In dieser Tabelle sind durch Fettdruck diejenigen Drehungsisomere hervorgehoben, deren Energie gleich Null gesetzt wird; bei diesen Polymeren ist  $\varepsilon = 0$ .

Die benutzte Berechnungsmethode gestattet, neben den Werten von  $\Delta U$ ,  $\eta$  und  $\varepsilon$  auch den allgemeinen Verlauf der Kurve  $U(\varphi)$  zu ermitteln. Für eine Drehung um eine Einzelbindung, die einer Doppelbindung benachbart ist, unterscheidet sich der Verlauf der Kurve  $U(\varphi)$  wesentlich von dem in den Abb. 12 und 14 dargestellten. In Abb. 16 ist die entsprechende Kurve für die Drehung um die Bindung  $= \text{CH}-\text{CH}_2-$  im Kautschuk dargestellt, und zwar in den Konfigurationen, die den Maxima und den Minima der Kurve entsprechen. Die Drehung ist in einem sehr großen Intervall der Winkel  $\varphi$  praktisch frei. Das beruht auf der Stereochemie der Doppelbindung, der ebenen Anordnung aller benachbarten Bindungen. Diese Anordnung führt

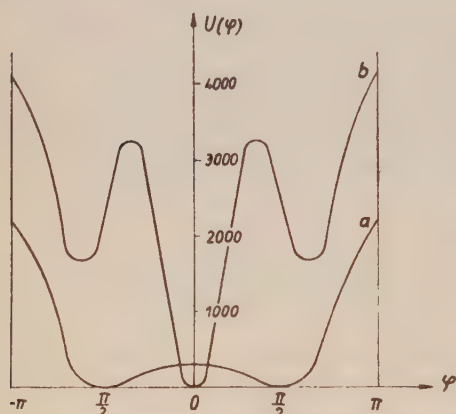


Abb. 16: Potential der inneren Drehung um eine Einzelbindung, die einer Doppelbindung benachbart (Kurve a) bzw. nicht benachbart (Kurve b) ist.

zu einer Ausglättung der Potentialkurve, denn die Konfigurationen, die für ein Paar wechselwirkender Atome günstig sind, sind für ein anderes Paar ungünstig.

Es gibt heute noch keinen direkten experimentellen Nachweis für das Vorhandensein einer Drehungsisomerie in den Polymeren. Im gegenwärtigen Stadium der Forschung kann die Theorie der Drehungsisomerie nur als besondere Betrachtungsweise der Struktur der polymeren Ketten angesehen werden.

Diese Methode gestattet auf Grund einfacher stereochemischer Überlegungen die physikalischen Eigenschaften der polymeren Ketten mit ihrer chemischen Struktur zu verknüpfen. Die Theorie der Drehungs-

isomerie läßt sich unmittelbar auf isolierte polymere Ketten anwenden. Die physikalischen Eigenschaften der Polymeren in kompakter Masse erfordern zu ihrer Beschreibung eine Berücksichtigung der intermolekularen Wechselwirkung, daneben natürlich des Verhaltens der einzelnen Ketten. Diese Wechselwirkung muß auf die Form der Potentialkurve der inneren Drehung — auf die Werte  $U_0$  und  $\Delta U$  — im Fall der polaren Polymeren von sehr großem Einfluß sein. In der Tat ist die intermolekulare Wechselwirkung hier von der gleichen Größenordnung wie die innermolekulare Abstoßung nicht gebundener Atome, und die Größen  $U_0$  und  $\Delta U$  sind in diesem Fall nicht als charakteristische Größen des Einzelmoleküls, sondern des Mediums als Ganzen in seiner Gesamtheit aufzufassen. Enthält jedoch das Polymer keine polaren Gruppen, so müssen seine Eigenschaften in kompakter Masse enger mit dem Verhalten der einzelnen Ketten zusammenhängen. So beruhen offenbar die hochelastischen Eigenschaften des Kautschuks auf der praktisch freien Drehbarkeit um die Bindungen, die den Doppelbindungen benachbart sind, d. h. auf einer Eigenschaft der isolierten Ketten.

Die Theorie der Drehungsisomerie bezieht sich auf die thermodynamischen Eigenschaften der Ketten. Wir zeigen, daß sich mit Hilfe dieser Theorie

gewisse Eigenschaften der Polymere in kompakter Masse, nämlich etwa das Schmelzen kristalliner Polymere, qualitativ verstehen lassen.

Polymere kristallisieren entweder bei starken Dehnungen oder auch im ungedehnten Zustand. Es gibt Polymere, die auf beide Arten kristallisieren, daneben auch solche, die sich überhaupt nicht in kristallisierte Form überführen lassen. Ein kristallisiertes Polymer unterscheidet sich wesentlich von einem kristallinen niedermolekularen Stoff. Das Polymer ist niemals als Ganzes kristallisiert. Es gibt keine Grenzen, die die kristalline von der amorphen Phase trennen: ein bestimmtes Kettenmolekül erstreckt sich durch kristalline und auch durch amorphe Bereiche hindurch (Abb. 17). Die

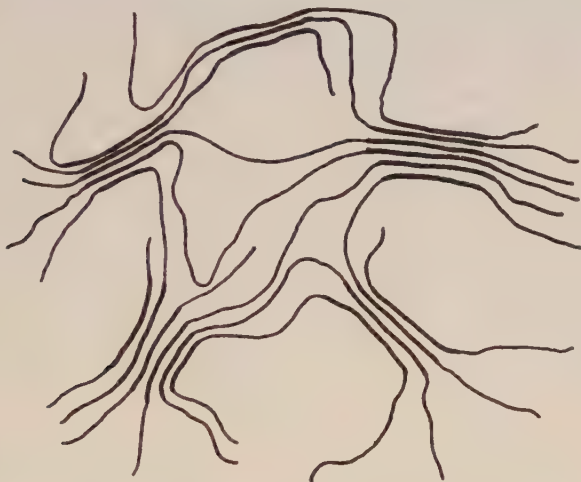


Abb. 17: Strukturschema eines kristallinen Polymers.

kristallinen Bereiche können in Abhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen (Abkühlungsgeschwindigkeit, Temperatur, bei der die Kristallisation erfolgt usw.) verschiedene Ausdehnung aufweisen. Ausdehnung und Ordnungsgrad der Kristallite und auch die Tatsache der Kristallisation selbst lassen sich unmittelbar durch Röntgen- oder Elektronographie feststellen, ferner auch auf Grund der makroskopischen physikalischen Eigenschaften der Probe. Infolge der verschiedenen Ausdehnung der Kristallite und ihrer verschiedenen Ordnungsgrade hat das Polymer keine streng bestimmte Schmelztemperatur der Kristalle; der Schmelzvorgang erfolgt in einem größeren oder kleineren Intervall der Schmelztemperaturen  $T_{\text{schm}}$ . Charakteristisch ist, daß dieses Intervall wesentlich tieferen Temperaturen entspricht, als zu erwarten wäre. Extrapolieren wir die Werte  $T_{\text{schm}}$  für niedermolekulare Substanzen, die aus starren Molekülen bestehen, auf große Molekulargewichte, so erhalten wir weitaus höhere Schmelztemperaturen, als man sie für die Hochpolymeren beobachtet. Die Werte  $T_{\text{schm}}$  eines Polymers sind praktisch unabhängig vom Polymerisationsgrad. Die Schmelztemperatur von kristallinen Polymeren wächst mit zunehmendem Dehnungsgrad.

Weitere Angaben über dieses sehr interessante Kapitel der Physik der Polymere findet der Leser in der Spezialliteratur (3, 7, 8, 69, 70, 71).

Die Theorie der Drehungsisomerie gibt die Möglichkeit, die Unterschiede in Schmelztemperaturen und Schmelzwärmen der Polymeren zu erklären (72). Diese Unterschiede sind sehr groß und von hervorragender praktischer Bedeutung. Beispielsweise sind Polyäthylen und Guttapercha bei Zimmertemperatur stark kristallisiert, so daß ihnen die hochelastischen Eigenschaften fehlen. Im Gegensatz dazu kristallisiert der Naturkautschuk bei hinreichend niedriger Temperatur oder bei Dehnung, während das Polyisobutylen sich im ungedehnten Zustand überhaupt nicht in kristalline Form überführen läßt. Die genannten Stoffe sind Kohlenwasserstoffe, bei denen die Energie der intermolekularen Wechselwirkung von der gleichen Größenordnung sein muß. Hieraus folgt, daß die Unterschiede in den Schmelztemperaturen dieser Stoffe tatsächlich auf Unterschieden ihrer Schmelzentropien beruhen müssen. Das Schmelzen der Kristalle führt zu einem Verschwinden der Fernordnung. Im gegebenen Fall handelt es sich um die Fernordnung in der Lage der Glieder einer bestimmten Kette und in der relativen Lage der Glieder verschiedener Ketten. Wir nehmen an, daß im Fall der polymeren Kristalle die Schmelzentropie vor allem durch die Änderung in der relativen Lage der Glieder einer bestimmten Kette gegeben wird. Die relative Lage der Glieder verschiedener Ketten bestimmt in der Hauptsache die latente Schmelzwärme. Wir nehmen an, daß im amorphen Zustand die polymere Kette ein Gemisch von Drehungsisomeren mit verschiedenen freien Energien  $F_i$  darstellt. Die Zustandssumme dieses Gemisches läßt sich folgendermaßen schreiben

$$G = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}, \quad (5,12)$$

dabei ist  $N$  die Gesamtzahl der Glieder in der Kette,  $N_i$  ist die Anzahl der Glieder mit der Energie  $F_i$ , ferner ist  $g_i = e^{-F_i/kT}$ . Die freie Energie des Gemisches beträgt

$$F = -kT \ln G \quad (5,13)$$

und bei großen  $N$  und  $N_i$

$$F = NkT \sum_i v_i \ln \frac{v_i}{g_i}, \quad (5,14)$$

wobei  $N_i = v_i N$  ist.

Die Entropie der Kette beträgt

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{v, N_i} = -Nk \sum_i v_i \ln \frac{v_i}{g_i} + NkT \sum_i v_i \frac{d \ln g_i}{dT}. \quad (5,15)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist

$$v_i^{(0)} = \frac{g_i}{\sum_k g_k} \quad (5,16)$$

und

$$\left. \begin{aligned} F^{(0)} &= -NkT \ln \left( \sum_k g_k \right), \\ S^{(0)} &= Nk \left\{ \ln \left( \sum_k g_k \right) + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \left( \sum_k g_k \right) \right\}, \\ U^{(0)} &= F^{(0)} + TS^{(0)} = N \frac{\sum_k g_k u_k}{\sum_k g_k} = N\bar{u}, \end{aligned} \right\} \quad (5,17)$$



$\bar{u}$  ist die innere Energie, die auf das einzelne Glied kommt, gemittelt über alle Drehungsisomere.

Aus röntgeno- und elektronographischen Untersuchungen der nieder- und hochmolekularen Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate weiß man, daß sie im kristallinen Zustand trans-Konfiguration aufweisen (71, 73). In diesem Zustand ist

$$\left. \begin{aligned} F_{\text{tr}} &= N F_1, \\ S_{\text{tr}} &= N S_1, \\ U_{\text{tr}} &= N U_1, \end{aligned} \right\} \quad (5,18)$$

wobei der Index 1 sich auf das im gegebenen Fall einzig vorhandene trans-Isomer bezieht. Hieraus folgt, daß das Schmelzen des kristallinen Polymers mit folgenden Änderungen der thermodynamischen Funktionen verbunden ist:

$$\left. \begin{aligned} \Delta F &= F^{(0)} - F_{\text{tr}} = -NkT \ln \left( \sum_k x_k \right), \\ \Delta S &= Nk \left\{ \ln \left( \sum_k x_k \right) + \frac{\Delta U}{kT} \right\}, \\ \Delta U &= N \cdot \bar{\Delta U}, \end{aligned} \right\} \quad (5,19)$$

dabei ist

$$x_k = \frac{g_k}{g_1} = e^{-\frac{F_k - F_1}{kT}} = e^{-\frac{\Delta F_k}{kT}} \cong e^{-\frac{\Delta U_k}{kT}}. \quad (5,20)$$

Im Schmelzpunkt gilt die Gleichung

$$T_{\text{schm}} = \frac{\Delta Q}{\Delta S'} = \frac{\Delta U + p \cdot \Delta V + \Delta E}{\Delta S + \Delta \Sigma}, \quad (5,21)$$

wobei  $\Delta Q$  die Änderung des Wärmehalts (die latente Schmelzwärme) ist,  $p$  der Druck,  $\Delta V$  die Volumenänderung,  $\Delta E$  die Änderung der Energie der intermolekularen Wechselwirkung,  $\Delta S$  die Änderung der inneren Entropie der Kette,  $\Delta \Sigma$  die Änderung der intermolekularen Entropie. Das Glied  $p \Delta V$  kann man vernachlässigen. Außerdem vernachlässigen wir die Größe  $\Delta \Sigma$  gegenüber  $\Delta S$ , nehmen also, wie schon oben erwähnt, an, daß beim Schmelzen die Hauptrolle die Änderung der innermolekularen Entropie spielt. In der Tat erhalten wir, wenn wir die Abhängigkeit der Schmelztemperatur von  $N$  für die starren niedermolekularen Paraffine extrapolieren, für die Polymere wesentlich höhere Schmelztemperaturen, als der Wirklichkeit entspricht. Dies beruht darauf, daß für die starren Moleküle  $\Delta S = 0$ , dagegen für die Polymere  $\Delta S$  groß ist. Für starre Ketten wäre

$$T_{\text{schm}}^* = \frac{\Delta E}{\Delta \Sigma},$$

für biegsame Ketten

$$T_{\text{schm}} = \frac{\Delta E + \Delta U}{\Delta S + \Delta \Sigma}.$$

Wegen

$$T_{\text{schm}} \ll T_{\text{schm}}^*$$

ist

$$\Delta U \cdot \Delta \Sigma \ll \Delta E \cdot \Delta S,$$

also

$$\Delta \Sigma \ll \frac{\Delta E}{\Delta U} \Delta S.$$

Die Größen  $\Delta E$  und  $\Delta U$  sind von der gleichen Größenordnung; die obige Ungleichung bedeutet also

$$\Delta \Sigma \ll \Delta S.$$

In der Tat beruht der Hauptteil der Entropieänderung beim Schmelzen auf den inneren Freiheitsgraden, denn ihre Zahl ist ja in der polymeren Kette weitaus größer als die der äußeren [vergleiche (74)].

Unter Berücksichtigung dieser Vereinfachungen erhalten wir

$$k T_{\text{schm}} \cdot \ln \left( \sum_k x_k \right) = \Delta \varepsilon, \quad (5,22)$$

mit

$$N \Delta \varepsilon = \Delta E.$$

In Tabelle 1 haben wir die von uns berechneten Werte  $\Delta U$  für einige einfache Polymere zusammengestellt. Die Gleichung (5,22) und die Tabelle 1 gestatten, ausgehend von dem experimentellen Wert für das Intervall der Schmelztemperaturen [beispielsweise für den Kautschuk von  $-45^\circ \text{C}$  bis  $+15^\circ \text{C}$  (70)], das entsprechende Intervall der Werte  $\Delta \varepsilon$  zu berechnen (es erstreckt sich von 750 bis 1000 cal pro Mol der Isopreneinheit).

Die Schmelzwärme des Kautschuks

$$\Delta Q = \Delta \varepsilon + \overline{\Delta U}$$

liegt, wie sich zeigt, im Intervall von 950 bis 1250 cal/Mol der Isopreneinheit. Der von PARKES (75) aus Daten über das Schmelzen teilweise kristallisierten Kautschuks (76) abgeschätzte experimentelle Wert beträgt 1200 cal/Mol der Isopreneinheit. Nimmt man an, daß  $\Delta \varepsilon$  für Polyäthylen und Polyisobutylen den gleichen Wert hat wie für den Kautschuk und benutzt man die Daten der Tabelle 1, so erhält man folgende Werte für Schmelztemperatur und latente Schmelzwärme dieser Polymere (siehe Tabelle II).

Offenbar ist die Voraussetzung der Konstanz von  $\Delta \varepsilon$  für sämtliche Kohlenwasserstoffpolymere nicht ganz gerechtfertigt, denn die Energieänderung bei der Kristallisation hängt nicht nur von der Energie der intermolekularen Wechselwirkung ab, sondern auch davon, wie stark sich bei der Kristallisation die Dichte ändert, mit anderen Worten also vom Packungsfaktor. Die leichtere Kristallisierbarkeit des Polyäthylens im Vergleich mit dem Polyisobutylen oder mit dem Naturkautschuk beruht also nicht nur auf der geringeren Biegsamkeit seiner Moleküle, sondern auch auf der besseren Packung. Der Packungsfaktor ist auch verantwortlich für die Unterschiede zwischen dem kristallisierten Naturkautschuk und der Guttapercha.

Wir betrachten also den Mechanismus der Verflüssigung eines kristallinen Polymers als unmittelbar verknüpft mit der Biegsamkeit seiner Kette. Die

Tabelle II.

Polymer	Berechnete Schmelz- temperatur in ° C	Experimentelle Schmelztemperatur in ° C	$\Delta Q$ der Bindung in cal/Mol berechnet	$\Delta Q$ der Bindung in cal/Mol experimentell
Polyäthylen	+ 50 ÷ + 110	+ 60 ÷ + 120 (70)	600 ÷ 700	800 (77)
Poly- isobutylen	— 90 ÷ — 40	kristallisiert nicht $T_{\text{schm}} < T_{\text{glas}}$ = — 70° C	400 ÷ 500	—
Natur- kautschuk	—	— 45 ÷ + 15 (70)	400 ÷ 500	300 (76)

Polymeren schmelzen bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen, weil die Entropie beim Übergang zum amorphen Zustand infolge des Auftretens eines Gemisches von Drehungsisomeren beträchtlich anwächst. Je biegsamer die Kette ist, d. h. je kleiner die Energieunterschiede  $\Delta U$  zwischen den Drehungsisomeren sind, desto stärker verknäuelte sind die Drehungsisomere im Gemisch und desto tiefer ist die Schmelztemperatur des Polymers. Nach der Theorie der Drehungsisomerie hängt die Schmelztemperatur nicht vom Polymerisationsgrad  $N$  ab, wenn dieser nur hinreichend hoch ist.

## 6. Statistik der realen polymeren Moleküle

Wie schon oben angedeutet (siehe Abschnitt 2), beschreibt die gewöhnliche Statistik der linearen Polymeren im wesentlichen die Konfigurationen, die ein unendlich dünner Faden einnehmen würde. Hierauf beruht es, daß die klassische Verteilungsfunktion für die Abstände zwischen den Kettenenden

$$W(h) h^2 dh = \left( \frac{3}{2\pi N A^2} \right)^{3/4} 4\pi e^{-\frac{3h^2}{2NA^2}} h^2 dh \quad (6,1)$$

$$\left( A^2 = l^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right)$$

völlig analog der Verteilungsfunktion für die Abstände ist, die ein frei diffundierendes Teilchen in der Zeit  $t = N$  zurücklegt, falls man den Diffusionskoeffizienten

$$D = \frac{1}{6} A^2$$

setzt.

Tatsächlich aber stehen die verschiedenen Teile dieses Fadens in Wechselwirkung miteinander. Uns interessiert in erster Linie der Hauptteil dieser

Wechselwirkung, der darin besteht, das niemals zwei Glieder der Kette sich gleichzeitig im gleichen Volumenelement befinden können (sogenannte Volumeneffekte). In der Analogie mit der Bewegung des diffundierenden Teilchens bedeutet das, daß das Teilchen gezwungen ist, sich so zu bewegen, daß es nie zweimal an die gleiche Stelle kommt. Es handelt sich also um die Diffusion eines Teilchens, das seinen eigenen Weg niemals schneiden kann. Hierbei scheiden von den a priori gleichwahrscheinlichen Konfigurationen, die die ideale polymere Kette einnehmen kann, eine große Anzahl als verboten aus.

Da in Wirklichkeit nur Konfigurationen möglich sind, bei denen niemals zwei Glieder im gleichen Punkt liegen, ist die Anzahl der verbotenen Konfigurationen selbst bei verhältnismäßig geringen Dichten der Glieder innerhalb des polymeren Knäuels sehr groß. Offensichtlich ist, da die Dichte der Glieder bei stark verknäuelten Konfigurationen größer ist als bei auseinandergezogenen, die Anzahl der verbotenen Konfigurationen bei den ersteren viel größer. Das bedeutet, daß die Volumeneffekte die relative Anzahl der stark verknäuelten Konfigurationen vermindern und infolgedessen die mittleren Abmessungen der Kette vergrößern. Die theoretische Berechnung dieser Vergrößerung der mittleren Abmessungen ist die Hauptaufgabe der Theorie der Volumeneffekte.

Weiter oben haben wir gesehen, daß das Vorhandensein fester Valenzwinkel und die Hemmung der inneren Drehung ebenfalls zu einer Zunahme der mittleren Abmessungen der Kette führt. Die Berücksichtigung dieser Faktoren kann aber den allgemeinen Verlauf der Verteilungsfunktion  $W(h)$  [Gleichung (6,1)] nicht ändern; sie ist nur von Einfluß auf die Ausdrücke für  $A^2$ ; während bei einer frei zusammengehefteten Kette  $A^2 = l^2$  ist, gilt für eine Kette mit festen Valenzwinkeln

$$A^2 = l^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha},$$

für eine Kette mit festen Valenzwinkeln und gehemmter innerer Drehung

$$A^2 = l^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{1 + \eta}{1 - \eta}.$$

Naheliegend wäre der Versuch, auch die Volumeneffekte unter Beibehaltung der Funktion vom Typ (6,1) nur unter entsprechender Änderung von  $A^2$  zu berücksichtigen. Es ist jedoch klar, daß derartige Versuche nur eine äußerst grobe Näherung darstellen, denn die GAUSSfunktion (6,1) gilt nur für die Beschreibung einer Gesamtheit zufälliger Ereignisse, deren Wahrscheinlichkeiten nicht voneinander abhängen. Die Bedeutung der Volumeneffekte besteht aber gerade darin, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß irgendein Glied in das betrachtete Volumenelement fällt, verschwindet, wenn dieses Element schon durch ein anderes Atom besetzt ist. Die Benutzung der GAUSSschen Statistik unabhängiger zufälliger Ereignisse ist also in diesem Fall unzulässig. Trotzdem wurden die ersten Versuche zur theoretischen Berücksichtigung der Volumenelemente unter Beibehaltung der GAUSSfunktion unternommen.



Der erste, der das Problem der Volumeneffekte behandelte, war wiederum W. KUHN (11). Er ging davon aus, daß der Einfluß der Volumeneffekte mit wachsendem Polymerisationsgrad zunehmen muß, und schlug vor, die Formel (6,1) beizubehalten und in ihr nur zu setzen

$$A = A_0 \cdot N^\varepsilon,$$

wobei  $\varepsilon$  eine kleine positive Zahl ist. Wir erhalten dann

$$\overline{h^2} = N A^2 = N^{1+2\varepsilon} A_0^2. \quad (6,2)$$

Hierbei muß  $A_0$  vom Volumen der Glieder abhängen. Weiter unten werden wir sehen, daß in der Tat eine Formel vom Typ (6,2) gelten muß, obwohl KUHN keinerlei Vorschriften zur Berechnung von  $\varepsilon$  und  $A_0$  gab (er zeigte nicht einmal, daß  $\varepsilon$  tatsächlich von Null verschieden ist) und seine Formel (6,2) infolgedessen noch wesentlich spekulativen Charakter trug.

Weitere Schritte in dieser Richtung wurden in den Arbeiten von BENOIT (31, 38) und SADRON (25, 39) unternommen. Diese Forscher nahmen an, daß infolge der Volumeneffekte ein Teil der Umgebung  $A' A''$  (Abb. 7) für das betrachtete Atom verboten ist. Die Berücksichtigung der Volumeneffekte ist dann äquivalent der Berücksichtigung einer Hinderung der inneren Drehung, wobei in diesem Fall

$$\eta = \frac{\sin B}{B}$$

ist; hierbei ist  $2B$  der Winkel im Bogenmaß, der durch die sphärischen Effekte nicht verboten ist. Ist  $B = 0$ , so ist  $\eta = 1$  (starre Kette), bei  $B = \pi$  ist  $\eta = 0$  (freie Drehung). Jedoch bleibt das Problem des Zusammenhanges der Größe  $B$  mit den molekularen Konstanten und mit dem Polymerisationsgrad in den betreffenden Arbeiten völlig offen; die gewonnenen Formeln sagen also praktisch gar nichts aus. Hierzu muß gesagt werden, daß lange vor der Veröffentlichung der Arbeiten von BENOIT und SADRON der Gedanke der „verbotenen Umgebung“ schon in einer Arbeit von LASKOWSKI und BJORK auftauchte (78). In dieser Arbeit wird jedoch weder die Abhängigkeit der Größe  $\overline{h^2}$  von  $B$  noch irgendeine Vorschrift zur Berechnung von  $B$  für lange Ketten gegeben. Überhaupt muß man sagen, daß alle diese Arbeiten eher zur Berücksichtigung der sphärischen Behinderung infolge der Wechselwirkung benachbarter Atome geeignet sind als für die Volumeneffekte in dem uns interessierenden Sinn.

Einige Versuche zur Berücksichtigung der Volumeneffekte bei Aufrechterhaltung der GAUSSfunktion und sogar der Beziehung  $\overline{h^2} \sim N$  unternahmen MONTROLL (21) sowie FRISCH, COLLINS und FRIEDMAN (79). Sie berücksichtigten die Tatsache, daß sich benachbarte Glieder der Ketten nicht überdecken dürfen. Da eine Berücksichtigung einer beliebigen Wechselwirkung zwischen Nachbarn die Zerlegung der Kette in unabhängige statistische Elemente nicht beeinflußt, bleiben hierbei die GAUSSfunktion für  $W(h)$  und die Proportionalität zwischen  $\overline{h^2}$  und  $N$  erhalten. Da wir aber hierbei in Wirklichkeit die Volumeneffekte als Effekte der Wechselwirkung aller Glieder der Kette mit allen gar nicht berücksichtigen, hat dieses Ergebnis,

im Gegensatz zur Ansicht von MONTROLL (21), keine Beziehung zu den Eigenschaften realer polymerer Moleküle. Wir erwähnen, daß der mathematische Apparat von MONTROLL ebenfalls kritisiert wurde (80) [siehe auch (81)].

Der interessanteste Versuch zur Berücksichtigung der Volumeneffekte unter Beibehaltung der GAUSSverteilung  $W(h)$  stammt von FLORY (82). Er ging davon aus, daß die relative Anzahl der Konfigurationen der Kette, die einem gegebenen Wert  $h$  entsprechen, durch eine GAUSSfunktion  $W_0(h)$  gegeben wird, multipliziert mit dem Anteil der Konfigurationen, die nicht durch Volumeneffekte verboten sind; diesen Anteil bezeichnen wir mit  $F(h)$ :

$$W(h) = W_0(h) \cdot F(h). \quad (6,3)$$

Das Problem besteht in der Berechnung von  $F(h)$ . Natürlich sind die Volumeneffekte gerade deshalb von (vergrößerndem) Einfluß auf die Kette, weil  $F(h)$  für verschiedene  $h$  verschiedene Werte hat (und zwar um so größere, je größer  $h$  ist). FLORY jedoch ersetzt  $F(h)$  durch  $F = \overline{F(\bar{h})}$  und vernachlässigt dabei natürlich den Umstand, daß die Volumeneffekte die verschiedenen Konfigurationen in ganz verschiedenem Maße beeinflussen. Weiterhin berechnet FLORY die Größe

$$F = \overline{F(\bar{h})}.$$

Die Methode, die er dabei benutzt, läßt sich leicht so verallgemeinern, daß sie sich auch zur Berechnung der Funktion  $F(h)$  verwenden läßt. Man betrachtet ein kleines Gebiet des von der Kette eingenommenen Raumes, in dem die Dichte der Segmente<sup>1)</sup> als konstant angenommen werden kann. Dies Gebiet wird in  $v_j$  Zellen zerlegt, und dann wird deren Besetzung mit  $n_j$ -Segmenten betrachtet.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das  $(k+1)$ -te Segment mit einem der vorhergehenden zusammenfällt, ist gleich  $k/v_j$ . Hieraus sieht man leicht, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß nie zwei Segmente zusammenfallen, folgenden Wert hat

$$\bar{f}_j = \prod_{k=0}^{n_j-1} \left(1 - \frac{k}{v_j}\right) \cong e^{-\frac{n_j^2}{2v_j}}. \quad (6,4)$$

Das betrachtete Gebiet sei eine Kugelschale vom Radius  $s_j$  und der Dicke  $\Delta s_j$ , deren Mittelpunkt mit dem Schwerpunkt des Moleküls identisch sei. Dann ist

$$\begin{aligned} n_j &= n W(s_j) \Delta s_j, \\ v_j &= \frac{4\pi s_j^2 \Delta s_j}{v}, \end{aligned} \quad (6,5)$$

wobei  $W(s_j)$  die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß der Abstand eines Segments vom Schwerpunkt des Moleküls gleich  $s_j$  ist;  $n$  ist die Gesamtzahl der Segmente und  $v$  das Volumen einer Zelle.

<sup>1)</sup> Die Segmente, von denen hier die Rede ist, sind nicht identisch mit den oben erwähnten Segmenten von KUHN. Ihre Ausdehnung ist kleiner als die Ausdehnung der KUHNschen Segmente und nähert sich schon der Ausdehnung des monomeren Gliedes.

Nehmen wir  $W(s_j)$  als GAUSSfunktion an und wählen wir ihren Parameter so daß  $\overline{s_j^2} = \overline{R^2} = \frac{1}{6} \kappa^2 N A^2$  ist, wobei der Faktor  $\kappa$  angibt, um das Wievielfache sich die Abmessungen der Kette infolge der Volumeneffekte ändern, so erhalten wir

$$\ln F = \sum_j \ln \bar{f}_j = - \frac{27}{2^{1/2} \pi^{3/2}} \cdot \frac{v n^2}{(\kappa^2 N A^2)^{3/2}}. \quad (6,6)$$

FLORY nimmt an, daß die Länge des Segments  $l' = v^{1/3}$  und daß  $n l' = N A$  sei. Dann nimmt die Gleichung (6,6) folgende Form an

$$\ln F = - \frac{C \sqrt{N}}{\kappa^3}, \quad (6,7)$$

wobei

$$C = \frac{27}{2^{1/2} \pi^{3/2}} \cdot \frac{l'}{A} \cong \frac{l'}{A}. \quad (6,7a)$$

Die Größe  $C$  läßt sich im Rahmen der Theorie von FLORY nicht berechnen, so daß man nicht zu quantitativen Schlußfolgerungen aus den Formeln (6,6) und (6,7a) gelangt.

Die dergestalt berechnete Größe  $F$  hängt nicht von  $h$  ab, so daß man mit ihrer Hilfe und unter Benutzung der Gleichung (6,3) die Volumeneffekte nicht unmittelbar berücksichtigen kann. FLORY versucht diese Schwierigkeit dadurch zu überwinden, daß er die Konfiguration eines Systems aus  $G$  Molekülen betrachtet. Die Gesamtzahl dieser Konfigurationen, die einer gegebenen Verteilung  $h_i$  entsprechen, beträgt

$$\Omega = G! \prod_i \frac{\omega_i^{G_i}}{G_i!}. \quad (6,8)$$

Hierbei ist  $G_i!$  die Anzahl der Moleküle mit den Abstand  $h_i$  zwischen ihren Enden;  $\omega_i$  ist die Anzahl der Konfigurationen eines einzigen Moleküls, die diesem Abstand entsprechen. Bezeichnen wir die Gesamtzahl der Konfigurationen des Moleküls mit  $\omega_0$ , die Gesamtzahl der Konfigurationen des Systems mit  $\Omega_0$  und berücksichtigen, daß

$$\omega_i = \omega_0 \cdot W_0(h_i) \cdot F, \quad (6,9)$$

ist, so erhalten wir unter Benutzung der STIRLINGschen Formel

$$\ln \frac{\Omega}{\Omega_0} = G \cdot \ln (F \cdot G) + \sum_i G_i \ln \frac{W_0(h_i)}{G_i}. \quad (6,10)$$

Die Größe  $F$  ist oben bestimmt worden; wir brauchen also nur noch das zweite Glied abzuschätzen. Zu diesem Zweck nimmt FLORY an, daß man unter Berücksichtigung der Volumeneffekte setzen kann:

$$G_i = G \cdot W_0\left(\frac{h_i}{\kappa}\right), \quad (6,11)$$

denn ohne Berücksichtigung der Volumeneffekte ist  $G_{i0} = GW_0(h_i)$ ; die Größe  $\kappa$  hat hier die gleiche Bedeutung wie in den Gleichungen (6,6) und (6,7). Setzen wir (6,7) und (6,11) in (6,10) ein, so erhalten wir leicht

$$\ln \frac{\Omega}{\Omega_0} = G \left\{ -\frac{C\sqrt{N}}{\kappa^3} + 3 \ln \kappa - \frac{3(\kappa^2 - 1)}{2} \right\}. \quad (6,12)$$

Die Gleichung für  $\kappa$  erhalten wir aus der Maximumsbedingung für diesen Ausdruck (sein Maximum entspricht dem Maximum der Entropie)

$$\kappa^5 - \kappa^3 = C\sqrt{N}. \quad (6,13)$$

Man sieht jedoch leicht ein, daß FLORYS Ergebnis widerspruchsvoll ist. In der Tat ist die Anzahl der Konfigurationen eines einzigen Moleküls, wie aus den Formeln (6,9) und (6,7) hervorgeht, eine monotone Funktion von  $\kappa$ , während die Anzahl der Konfigurationen eines Systems aus  $G$  nicht miteinander in Wechselwirkung stehender Moleküle [Gleichung (6,12)] ein Maximum bei dem Wert von  $\kappa$  hat, der der Gleichung (6,13) genügt.

Dieser offensichtliche Widerspruch beruht darauf, daß FLORY den Einfluß der Volumeneffekte nicht in einheitlicher Weise berücksichtigt. Ausgehend von Gleichung (6,9) müßten wir, wie GRIMLEY (83) zeigte, statt (6,11) den Ausdruck

$$G_i = G \frac{W_0(h_i) \cdot F(h_i)}{\sum_j W_0(h_j) \cdot F(h_j)} \quad (6,14)$$

benutzen. Durch Einsetzen von (6,14) in (6,10) erhalten wir statt (6,12)

$$\ln \frac{\Omega}{\Omega_0} = G \ln F. \quad (6,15)$$

Dieser Ausdruck ist eine monotone Funktion von  $\kappa$ , so daß sich aus ihm keine Bedingung ergibt, die (6,13) entspricht.

In Erwiderung auf die Einwände von GRIMLEY sagte FLORY (84), die Einsetzung von (6,14) sei nicht gerechtfertigt, da wir uns damit auf den Fall der wahrscheinlichsten Verteilung beschränkten. Dieses Argument ist aber nicht stichhaltig, denn FLORY selbst setzt in (6,10) die wahrscheinlichste Verteilung (6,11) ein und nicht diejenige, die aus seiner Formel (6,9) folgen würde.

In letzter Zeit unternahm man einige Versuche, auf die GAUSSfunktion zu verzichten; die hierbei angewandten groben Näherungen hatten aber zur Folge, daß die in diesen Arbeiten abgeleiteten Formeln keinen physikalischen Sinn mehr haben. Diese Versuche stammen von HERMANS (85) und HADWIGER (86), HERMANS, KLAMKIN und ULLMANN (122) und GRIMLEY (123). Die Verfasser der ersten drei Arbeiten gehen von einer Rekursionsformel aus, die den Zusammenhang zwischen den Verteilungsfunktionen für die Abstände des  $k$ - und  $(k+1)$ -ten Atoms vom Koordinatenursprung darstellt:

$$W(\eta + \xi, k+1) = \int W(\eta, k) \psi(\xi) d\xi, \quad (6,16)$$

hierbei ist  $\psi(\xi)$  die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Glied, das das  $k$ - und das  $(k+1)$ -te Atom verbindet, durch den Vektor  $\xi$  gekennzeichnet wird. Die



Hauptschwierigkeit besteht in der Bestimmung der Funktion  $\psi(\tilde{s})$ , die im allgemeinen von der Lage aller übrigen Atome der Kette abhängt. Die Verfasser der genannten Arbeiten nehmen an, daß die Funktion  $\psi(\tilde{s})$  durch die mittlere Dichte der übrigen Glieder an der betreffenden Stelle bestimmt wird. Wäre diese Dichte gleich Null, so wäre

$$\psi(\tilde{s}) d\tilde{s} = \frac{1}{2} \sin \vartheta d\vartheta,$$

wobei  $\vartheta$  der Winkel zwischen den Vektoren  $\mathfrak{h}$  und  $\tilde{s}$  ist. Um das Vorhandensein der übrigen Glieder zu berücksichtigen, hat man diesen Ausdruck mit der Wahrscheinlichkeit dafür zu multiplizieren, daß das Glied, welches das  $k$ - und das  $(k+1)$ -te Atom verbindet, wenn seine Richtung durch den Winkel  $\vartheta$  gegeben wird, mit keinem anderen Glied kollidiert. Anstatt diese letztere Wahrscheinlichkeit zu berechnen, geben die Verfasser die Funktion  $\psi(\tilde{s})$  im wesentlichen ganz willkürlich vor, so daß sie fehlerhafte Ergebnisse erhalten.

HERMANS (85) berechnete nicht die Funktion  $W(h)$  unter Berücksichtigung der Volumeneffekte, sondern beschränkte sich auf eine Bestimmung von  $\bar{h}^2$ ; er erhält

$$\bar{h}^2 = NA^2 \left( 1 + \frac{0,78 \cdot v_0}{\sqrt{N} \cdot A^3} \right), \quad (6,17)$$

wobei  $v_0$  das Volumen des Gliedes ist.

Nach der Formel (6,17) verringert sich der Einfluß der Volumeneffekte mit wachsendem Polymerisationsgrad  $N$ . Dieses Ergebnis ist offensichtlich falsch. Tatsächlich muß offenbar der Einfluß der Volumeneffekte, der durch das Verhältnis der Größe  $\bar{h}^2$  zu  $NA^2$  gemessen wird, durch die Anzahl der Kollisionen in der Volumeneinheit der Kette bestimmt werden. Besteht die Kette aus  $N$  Gliedern, so ist die Anzahl der Kollisionen jedes Gliedes mit allen übrigen proportional der mittleren Konzentration der Glieder, d. h.  $Nv_0 (NA^2)^{-1/2}$ .

Die Gesamtzahl der Kollisionen aller Glieder mit allen muß also proportional der Größe

$$\frac{N^2 v_0}{(NA^2)^{1/2}} = \frac{\sqrt{N} \cdot v_0}{A^3}$$

sein.  $\sqrt{N}v_0A^{-3}$  muß also auch die Rolle der Volumeneffekte in jeder Kette kennzeichnen. Es ist also klar, daß die Volumeneffekte eine um so größere Rolle spielen, je größer Anzahl und Volumen der Glieder sind und je kleiner  $A$  ist, d. h. je größer die Biegsamkeit der Kette ist. Offenbar entspricht die von HERMANS abgeleitete Gleichung (6,17) dieser leicht einzusehenden Bedingung nicht und ist deshalb falsch, was schon aus der Willkürlichkeit ihrer Ausgangsannahmen hervorgeht.

Auch GRIMLEY (122) erhielt eine Gleichung, die sich von (6,17) nur durch den Zahlenfaktor im zweiten Glied unterscheidet: er benutzte dabei ein etwas anderes Verfahren. Aus den oben angeführten Gründen ist also auch die Arbeit von GRIMLEY als fehlerhaft anzusehen. Ein allgemeiner Mangel der

Arbeiten (85) und (122) besteht darin, daß sie tatsächlich nicht die Kollisionen aller Glieder mit allen betrachten, sondern nur die Kollisionen des letzten Gliedes mit allen übrigen. Die Anzahl dieser Kollisionen ist proportional nicht  $\sqrt{N} v_0 A^3$ , sondern  $\frac{v_0}{\sqrt{N} A^3}$ . Offenbar kann man also auf diese

Weise die Volumeneffekte nicht abschätzen.

In einer späteren Arbeit vervollkommen HERMANS und seine Mitarbeiter (121) ihre Methode etwas, indem sie berücksichtigen, daß die Dichte der Glieder der polymeren Kette in der Umgebung des betrachteten Gliedes größer ist als ihre mittlere Dichte, da ja alle Glieder miteinander zusammenhängen. Hierdurch modifiziert sich das Endergebnis in der Weise, daß sich der Einfluß der Volumeneffekte als unabhängig vom Polymerisationsgrad ergibt

$$\bar{h}^2 = N A^2 \left( 1 + 1,72 \frac{v_0}{A^3} \right). \quad (6,17a)$$

Aus dem oben Gesagten geht hervor, daß auch diese Formel falsch ist. HADWIGER (86), der eine andere, aber ebenfalls willkürliche Voraussetzung über die Funktion  $\psi(\beta)$  macht, erhält folgende Verteilungsfunktion:

$$W(h) h^2 dh = \text{const} \cdot e^{-\frac{3}{2 N A^3} \left( h - \frac{\alpha N A}{3} \right)^2} h^2 dh, \quad (6,18)$$

dabei ist  $\alpha$  ein Faktor, der mit dem Eigenvolumen der Glieder zusammenhängt und gegen Null geht, wenn keine Volumeneffekte vorliegen. Die Theorie von HADWIGER gibt keine Möglichkeit, die Größe  $\alpha$  in Beziehung zu den molekularen Größen zu setzen; man kann ihr nur entnehmen, daß  $\alpha$  zwischen Null und Eins liegen muß. Aus (6,18) sehen wir, daß der wahrscheinlichste Wert von  $h$  lautet:

$$h_0 = \frac{1}{6} \left( \alpha + \sqrt{\alpha^2 + \frac{24}{N}} \right) N A. \quad (6,19)$$

Ist  $\alpha = 0$ , so ist  $h_0 = \sqrt{\frac{2}{3}} N A$ , wie es auch sein muß [vergleiche (2,6a)].

Bei  $\alpha = 0$  folgt jedoch für große  $N$  aus (6,19)

$$h_0 = \frac{1}{3} \alpha N A. \quad (6,20)$$

Dies bedeutet, daß die Kette mit wachsendem  $N$  nahezu eine trans-Kette bildet, bei der  $h_0$  proportional  $N$  ist. Das trifft aber offenbar nicht zu, denn mit wachsendem Polymerisationsgrad muß sich die Kette immer stärker zusammenknäueln, so daß sie immer stärker von dem in die Länge gezogenen trans-Zustand abweicht.

Aus dem gleichen Grunde muß der Versuch von SIMHA (87), zur Behandlung des Problems der Volumeneffekte die Gleichung (2,25)

$$\bar{h}^2 = c_1 N + c_2 N^2$$

zu verwenden, als verfehlt angesehen werden; diese Gleichung beruht nämlich darauf, daß die Funktion  $\tau_k(l_k)$  keine Kugelsymmetrie hat.

Auch in diesem Fall erhalten wir offenbar ein unsinniges Ergebnis, nämlich wieder die allmähliche Annäherung der Kette an den trans-Zustand mit wachsendem Polymerisationsgrad.

Dies waren die wichtigsten in der Literatur vorhandenen Versuche zur Berücksichtigung der Volumeneffekte. Wir werden auf die vorwiegend qualitativen Arbeiten von TAYLOR (49) und SIMHA (88), auf die rein phänomenologische Arbeit von OPP (89) und auf den mißlungenen Versuch von BRYANT (90), von dem der Verfasser selbst in der Folge (91) Abstand nahm, nicht näher eingehen.

Der zeitlich letzte Versuch zur Berücksichtigung des Einflusses der Volumeneffekte auf die Abmessungen eines polymeren Moleküls in Lösung stammt von den Verfassern dieses Artikels (92).

Unsere Methode stützt sich auf die Gleichung (6,3), (6,4) und (6,5), die FLORY angibt; im Gegensatz zu diesem Forscher ersetzen wir jedoch nicht den Anteil der Konfigurationen, die durch die Volumeneffekte nicht ausgeschlossen werden, durch seinen Mittelwert.

Wir haben also

$$W(h) h^2 dh = W_0(h) F(h) h^2 dh, \quad (6,21)$$

mit

$$W_0(h) = \text{const} \cdot e^{-\frac{3h^2}{2NA^2}} \quad (6,21a)$$

Ebenso wie FLORY betrachten wir nun das Volumenelement  $x, x + dx; y, y + dy; z, z + dz$  und zerlegen es in  $\nu$  Zellen, deren Abmessungen gleich denen eines Gliedes sind. Dann ist

$$\nu = \frac{dx dy dz}{v_0},$$

wobei  $v_0$  das Volumen des Gliedes ist.

Die Anzahl der Glieder in dem betrachteten Volumenelement bei einem Abstand zwischen den Kettenenden von der Größe  $h$  bezeichnen wir mit  $n(x, y, z; h) = N W(x, y, z; h)$ . Unter Benutzung der Gleichungen (6,4) und (6,5) erhalten wir dann

$$\ln F(h) = -2\pi N^2 v_0 \int_0^\infty W^2(s; h) \cdot s^2 ds, \quad (6,22)$$

dabei ist  $W(s; h)$  die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in einem Molekül, für das der Abstand zwischen seinen Enden  $h$  beträgt, irgendein Glied den Abstand  $s$  vom Schwerpunkt der Kette hat.

Wir betrachten die Funktion  $W(s; h)$  als GAUSSfunktion mit einem von  $h$  abhängigen Parameter<sup>1)</sup>:

$$W(s; h) = \left( \frac{\beta(h)}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta^2(h) \cdot s^2}. \quad (6,23)$$

<sup>1)</sup> Man kann zeigen (123), daß unter Vernachlässigung der Volumeneffekte die Verteilungsfunktion der Dichte der Segmente relativ zum Schwerpunkt nahezu eine GAUSSfunktion ist.

Nimmt man an, daß sie diesen Charakter auch bei Berücksichtigung der Volumeneffekte beibehält, so macht man keinen großen Fehler, da das Ergebnis fast gar nicht von der Form dieser Funktion abhängt (82).

Den Parameter  $\beta(h)$  bestimmen wir aus der Bedingung, daß  $\bar{s}^2$  gleich dem mittleren quadratischen Trägheitsradius einer Kette mit festem Abstand  $h$  zwischen ihren Enden sein muß (siehe Abschnitt 3).

Für eine GAUSSsche Kette mit festem Abstand zwischen den Enden erhalten wir aus (3,20)

$$(\bar{R}_h^2)_0 = \frac{1}{12} N A^2 + \frac{1}{12} h^2. \quad (6,24)$$

Die Volumeneffekte müssen sowohl  $h$  als auch  $R$  um den gleichen Faktor  $\kappa$  vergrößern. Unter Berücksichtigung der Volumeneffekte gilt also

$$\bar{R}_h^2 = \frac{\kappa^2}{12} N A^2 + \frac{1}{12} h^2. \quad (6,25)$$

Aus der Bedingung

$$\bar{s}^2 = \frac{3}{2\beta^2} = \bar{R}_h^2 = \frac{\kappa^2}{12} N A^2 + \frac{1}{12} h^2$$

erhalten wir

$$\beta^2(h) = \frac{18}{\kappa^2 N A^2 + h^2}. \quad (6,26)$$

Daraus folgt

$$\ln F(h) = - \left( \frac{3}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \frac{N^2 v_0}{2} \frac{1}{(\kappa^2 N A^2 + h^2)^{3/2}} \quad (6,27)$$

und

$$W(h) h^2 dh = \text{const} \cdot e^{-\frac{3h^2}{2NA^2} - \left(\frac{3}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \frac{N^2 v_0}{2} \frac{1}{(\kappa^2 N A^2 + h^2)^{3/2}}} h^2 dh. \quad (6,28)$$

Aus (6,28) erhalten wir für den wahrscheinlichsten Wert von  $h$  folgende Gleichung (sie gilt für  $\kappa \gg 1$ ):

$$h_0^2 = N A^2 \left\{ \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{3}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \frac{\sqrt{N} v_0}{A^3} \right]^{2/3} - \kappa^2 \right\}. \quad (6,28a)$$

Andererseits ist

$$h_0^2 = \kappa^2 N A^2. \quad (6,28b)$$

Durch Vergleich von (6,28a) und (6,28b) erhalten wir

$$\kappa^2 = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{3}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \frac{\sqrt{N} v_0}{A^3} \right]^{2/3}. \quad (6,29)$$

Der mittlere quadratische Abstand zwischen den Enden der Kette, der wegen der Schärfe und Symmetrie des Maximums der Verteilungsfunktion (6,28) praktisch mit dem Quadrat des wahrscheinlichsten Abstandes übereinstimmt, ist also

$$\bar{h}^2 = N A^2 \cdot \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{3}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \frac{\sqrt{N} v_0}{A^3} \right]^{2/3}, \quad (6,30)$$

mit

$$A = l \left( \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right)^{1/2}.$$



Diese Gleichung gilt nur für hinreichend große Volumeneffekte, so daß man sich nicht wundern darf, wenn bei  $v_0 \rightarrow 0$  die Größe  $\bar{h}^2$  gegen Null statt gegen  $NA^2$  geht.

Für kleinere Volumeneffekte erhalten wir

$$\bar{h}^2 = \kappa^2 NA^2; \quad \kappa^5 - \kappa^3 = \frac{1}{2^{1/2}} \left( \frac{3}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \frac{\sqrt{N} \cdot v_0}{A^3}. \quad (6,30a)$$

Bei  $v_0 \rightarrow 0$  liefert diese Formel  $\kappa \rightarrow 1$  und  $\bar{h}^2 \rightarrow NA^2$ . Bei  $\kappa \gg 1$  geht sie in Formel (6,30) über.

Wir machen darauf aufmerksam, daß man die Formel (6,30a) auch aus den FLORYschen Gleichungen (6,13) und (6,7a) ableiten kann, wenn man die darin vorkommende Konstante  $C$  etwas abändert.

Nach FLORY ist

$$C = \frac{27}{2^{1/2} \pi^{1/2}} \cdot \frac{v}{A^3} \left( \frac{n}{N} \right)^2. \quad (6,31)$$

FLORY führte die Segmentlänge  $l' = v^{1/2}$  ein und setzte  $nl' = NA$ , so daß er aus (6,31) erhielt

$$C = \frac{27}{2^{1/2} \pi^{1/2}} \cdot \frac{l'}{A}. \quad (6,7a)$$

Wegen der Unbestimmtheit der Größe  $l'$  läßt diese Formel keine quantitativen Schlußfolgerungen zu.

Die Gleichung  $nl' = NA$  ist aber falsch. Zwischen  $l'$  und  $A$  kann man überhaupt keinen Zusammenhang finden, da die Größe  $l'$  von dem Eigenvolumen des Gliedes samt allen Anhängseln abhängt, während die Größe

$$A = l \sqrt{\frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \cdot \frac{1 + \eta}{1 - \eta}}$$

durch die Länge der Glieder der Hauptkette, die Valenzwinkel und den Grad der Hemmung der inneren Drehung bestimmt wird. Es ist also klar, daß diese Größen völlig unabhängig voneinander sein müssen.

Führen wir, statt die Beziehung  $nl' = NA$  zu benutzen, Zellen ein, deren Volumen gleich dem Volumen  $v_0$  eines Gliedes ist, und betrachten wir die Verteilung der Glieder auf diese Zellen, so erhalten wir in (6,31)

$$v = v_0 \text{ und } n = N.$$

Unter diesen Bedingungen ist

$$C = \frac{27}{2^{1/2} \pi^{1/2}} \frac{v_0}{A^3}, \quad (6,31a)$$

$$\kappa^5 - \kappa^3 = \frac{1}{2^{1/2}} \left( \frac{3}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \frac{\sqrt{N} v_0}{A^3}, \quad (6,32)$$

Wie wir sehen, unterscheidet sich diese Gleichung nur unbedeutend von der von uns angegebenen Gleichung (6,30a). In der letzten Arbeit von FLORY und FOX (100) findet sich eine andere Herleitung der Gleichung (6,30a) und eine

weitere Verallgemeinerung dieser Gleichung, die den Einfluß des Lösungsmittels berücksichtigt. Die Verfasser betrachten die durch den Faktor  $\kappa$  bei der Größe  $\sqrt{N A^2}$  gegebene Aufblähung der Kette als das Ergebnis einer Mischung der Glieder des Polymers mit den Molekülen des Lösungsmittels. Diese Vermischung ist verbunden mit einer Änderung des thermodynamischen Potentials  $\Delta\Phi = \Delta H - T \Delta S$ , die natürlich negativ sein muß.

Das energetische Glied  $\Delta H$  wird gegeben durch die bekannte Gleichung von HILDEBRANDT (118, 119):

$$\Delta H = B V_1 v_2^2, \quad (6,33)$$

dabei ist  $V_1$  das Molvolumen des Lösungsmittels,  $v_2$  die Volumenkonzentration des Polymers und  $B \sim E_{12} - E_{11} - E_{22}$  eine Konstante, die die Änderung der intermolekularen Wechselwirkungsenergie bei der Vermischung kennzeichnet ( $E_{11}$ ,  $E_{22}$ ,  $E_{12}$  sind die Kohäsionsenergiedichten für das Lösungsmittel, das Polymer und das Gemisch beider).

Haben das polymere Molekül und das Lösungsmittel intermolekulare Wechselwirkungen von der gleichen Größenordnung, so kann man annehmen, daß  $E_{12}$  etwa gleich  $\sqrt{E_{11} E_{22}}$  ist; dann ist  $B$  proportional  $(\sqrt{E_{11}} - \sqrt{E_{22}})^2$  und  $\Delta H > 0$ , d. h. die Mischung ist energetisch nicht vorteilhaft. In Wirklichkeit können auch Fälle eintreten, in denen die Vermischung mit einer Abnahme der Energie des Systems verbunden ist.

Das Entropieglied  $\Delta S$  besteht aus zwei Anteilen. Den ersten Anteil bildet die Mischungsentropie, die natürlich stets positiv ist und demzufolge die Mischung begünstigt. Auf ein Mol gerechnet ist

$$\Delta S_1 \cong \psi R v_2^2, \quad (6,34)$$

wobei  $\psi$  ein empirischer Parameter ist, der für eine gegebene Zusammensetzung Polymer-Lösungsmittel konstant ist (124);  $R$  ist die Gaskonstante. Der zweite Anteil stellt die Änderung der Konfigurationsentropie der Kette bei ihrer Aufblähung dar. Die Verfasser nehmen wie bisher an, daß die Verteilungsfunktion bei der Aufblähung der Kette eine GAUSSfunktion bleibt. Dann muß eine Kette mit einem Abstand  $h$  zwischen ihren Enden bei einer Aufblähung um den Faktor  $\kappa$  ihre Konfigurationsentropie um

$$\Delta S(h) = k \ln \frac{W(\kappa h)}{W(h)} = 3k \ln \kappa - 3k \beta^2 h^2 (\kappa^2 - 1), \quad (6,35)$$

ändern, wobei

$$W(h) = 4\pi \left( \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta^2 h^2} h^2 dh \text{ (s. § 2)}.$$

ist.

Integrieren wir über alle  $h$  und beziehen wir uns auf ein Mol, so erhalten wir

$$\Delta S_2 = -3R \left( \frac{\kappa^2 - 1}{2} - \ln \kappa \right). \quad (6,36)$$

Der Gleichgewichtszustand entspricht einem Minimum des thermodynamischen Potentials, das sich aus der Bedingung  $\frac{d(\Delta\Phi)}{d\kappa} = 0$  ergibt. Zur

Berechnung der Abhängigkeit der Größen  $\Delta H$  und  $\Delta S_1$  von  $\kappa$  zerlegt man die Kette in Schichten der Dicke  $\Delta s_j$ , deren Abstand vom Schwerpunkt  $s_j$  beträgt. Der Mischungsprozeß wird als Eindringen von  $n_{1j}$  Molekülen des Lösungsmittels in die  $j$ -te Schicht aufgefaßt. Dann ist

$$\frac{\partial (\Delta H)}{\partial \kappa} = \sum_j \frac{\partial (\Delta H_j)}{\partial \kappa} = - \frac{B V_1}{N_A} \sum_j v_{2j}^2 \frac{\partial n_{1j}}{\partial \kappa}$$

und

$$\frac{\partial (\Delta S_1)}{\partial \kappa} = \sum_j \frac{\partial (\Delta S_j)}{\partial \kappa} = \frac{\psi R}{N_A} \sum_j v_{2j}^2 \frac{\partial n_{1j}}{\partial \kappa}.$$

Berücksichtigt man, daß das Volumen der  $j$ -ten Schicht in der aufgeblähten Kette  $4\pi\kappa^3 s_j^2 \Delta s_j$  beträgt und betrachtet die Verteilung der Glieder auf diese Schichten als GAUSS-Verteilung, so erhält man aus der Bedingung

$$\frac{\partial (\Delta \Phi)}{\partial \kappa} = \frac{\partial (\Delta H - T \Delta S_1 - T \Delta S_2)}{\partial \kappa} = 0$$

die Gleichung

$$\kappa^5 - \kappa^3 = 2 C_M \psi \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) \sqrt{M} \quad (6,37)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} C_M &= \frac{27}{2^{3/2} \pi^{3/2}} \frac{v^2}{N_A V_1} \left( \frac{M}{N A^2} \right)^{3/2} \\ \theta &= \frac{B V_1}{R \psi} \end{aligned} \right\} \quad (6,38)$$

( $v$  ist das spezifische Volumen des Polymers,  $M$  sein Molekulargewicht,  $N_A$  die AVOGRADOSche Zahl).

Sind die Moleküle des Lösungsmittels identisch mit den Gliedern des Polymers (Lösung des Polymers im hydrierten Polymer), so ist

$$B = 0 \quad \text{und} \quad \frac{M}{N} v \cong V_1.$$

In diesem Fall geht, wie man leicht sieht, die Gleichung (6,37) in (6,32) über, die sich nur unbedeutend von unserer Gleichung (6,30a) unterscheidet. Im allgemeinen Fall kann  $\kappa$ , wie die Gleichung (6,37) zeigt, sowohl kleiner als auch größer als Eins sein, je nachdem ob  $T$  kleiner oder größer als die charakteristische Temperatur  $\theta$  ist, die die Bedeutung einer kritischen Mischungstemperatur für die gegebene Zusammenstellung Polymer-Lösungsmittel bei  $M = \infty$  hat.

Dies bedeutet, daß die Wechselwirkung der Segmente der polymeren Kette untereinander und mit den Molekülen des Lösungsmittels nicht nur zu einer Aufblähung, sondern auch zu einer Kontraktion der Kette gegenüber ihrer „idealen“ Abmessung  $\sqrt{N A^2}$  führen kann.

Ein Maß für die Wechselwirkung zwischen den Segmenten polymerer Moleküle in Lösung bildet der zweite Virialkoeffizient in der Reihenentwicklung

des osmotischen Drucks der Lösung des Polymers nach der Konzentration (118):

$$\frac{\pi}{RT} = \frac{1}{M} c + A_2 c^2 + \dots, \quad (6,39)$$

er kennzeichnet die Abweichung der polymeren Lösungen vom VAN 'T HOFF'schen Gesetz.

Die Theorie des zweiten Virialkoeffizienten liefert (124):

$$A_2 \sim 1 - \frac{\theta}{T}. \quad (6,40)$$

Ein Vergleich der Formeln (6,37) und (6,40) führt zu dem Schluß, daß

$$z^5 - z^3 \sim A_2. \quad (6,41)$$

Hängt also der osmotische Druck stärker von der Konzentration ab, als das nach dem VAN 'T HOFF'schen Gesetz der Fall sein müßte, so bläht sich das Molekül in Lösung auf; hängt er schwächer ab, so zieht es sich zusammen. Bei  $A_2 = 0$  ist  $z = 1$ , d. h. das Molekül hat auch in Lösung Abmessungen, die gegeben sind durch die Formel

$$\overline{h^2} = NA^2.$$

Die Herleitung der Formel (6,37) durch FLORY und FOX ist sehr unvollkommen; man kann gegen sie fast dieselben Einwände erheben, wie gegen die ursprüngliche Herleitung von FLORY.

Insbesondere wird auch in diesem Fall der nicht-GAUSS'sche Charakter der Verteilungsfunktion  $W(h)$  ignoriert. Außerdem hat die Behandlung in gewissem Grade nur phänomenologischen Charakter; die Verfasser machen fast gar nicht den Versuch, den einzelnen Faktoren, die auf  $z$  von Einfluß sind, einen unmittelbaren molekulartheoretischen Sinn beizulegen und diese Faktoren aufzugliedern, indem sie etwa die Rolle der Volumeneffekte abtrennen.

Man kann dennoch sagen, daß die Gleichung (6,37) die Hauptzüge der Erscheinung richtig wiedergibt. Insbesondere liefert die Gleichung (6,37) für eine Lösung des Polymers im hydrierten Monomer Ergebnisse, die mit den unsrigen praktisch übereinstimmen. In diesem Fall bleiben von sämtlichen Faktoren, die auf  $z$  von Einfluß sind, nur die Volumeneffekte übrig, die wir unter Berücksichtigung des nicht-GAUSS'schen Charakters der Verteilungsfunktion auf molekularkinetische und nicht auf phänomenologische Weise behandelt haben.

Unsere Behandlung berücksichtigt jedoch bei weitem nicht sämtliche Arten der Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Teilen der Kette. Führt man die Analogie zwischen der Theorie der polymeren Kette und der Theorie der realen Gase weiter, so ist die Einführung der Volumeneffekte äquivalent der Einführung der VAN DER WAALSSchen Korrektur  $b$ . Außerdem muß aber auch die Anziehung zwischen den verschiedenen Teilen der Kette von Einfluß auf ihre Abmessungen sein (VAN DER WAALSSche Korrektur  $a$ ). Diese Anziehung wird immer in gewissem Maße durch die Anziehung zwischen



den Gliedern der polymeren Kette und den Molekülen des Lösungsmittels kompensiert.

Offenbar muß die gesamte Wechselwirkungsenergie der Kettenglieder für verschiedene Konfigurationen verschieden sein. Unter Berücksichtigung dieser Wechselwirkung hat also die Verteilungsfunktion für die Abstände zwischen den Kettenenden die Form (93)

$$W(h) = W_0(h) \cdot e^{-\frac{E(h)}{kT}}, \quad (6,42)$$

dabei ist  $W_0(h)$  die Verteilungsfunktion ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung;  $E(h)$  ist die gesamte Wechselwirkungsenergie sämtlicher Glieder einer Kette, für die der Abstand zwischen den Enden  $h$  ist.

Man kann die Polymere in drei Gruppen einteilen, die sich durch die Form der Funktion  $E(h)$  unterscheiden:

1. Polyelektrolyte, in denen die Funktion  $E(h)$  durch die elektrostatische Abstoßung der gleichnamigen Ionen bestimmt wird;
2. polare Polymere, in denen die Funktion  $E(h)$  durch die Induktions- und Orientierungswechselwirkung der Dipole sowie durch Dispersionskräfte bestimmt wird;
3. unpolare Polymere, in denen die Funktion  $E(h)$  nur durch die Dispersionskräfte zwischen den verschiedenen Gliedern bestimmt wird.

Bis heute wurde der Einfluß der Wechselwirkung auf die Konfiguration der Kette nur für den einfachsten Fall der Polyelektrolyte theoretisch untersucht (24, 94, 95). In diesem Fall handelt es sich nicht um eine Anziehung, sondern um eine Abstoßung der verschiedenen Teile des Moleküls, was zu einer Vergrößerung der mittleren Abmessung der Kette und damit auch ihrer inneren Viskosität führt. Die theoretisch berechnete (24) Kurve der Abhängigkeit der inneren Viskosität vom Ionisationsgrad der Kette (d. h. vom Verhältnis der Anzahl der Ionen in der Kette zur Gesamtzahl der Glieder) steht in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Die Methoden, die in den oben angeführten Arbeiten zur Untersuchung der Polyelektrolyte angewandt werden, lassen sich offenbar auch auf die Berücksichtigung des Einflusses der Anziehung zwischen den Gliedern auf die Konfiguration polarer und unpolarer Polymere verallgemeinern. Hierbei spielt, wie wir weiter oben zeigten, das Lösungsmittel eine besonders wesentliche Rolle.

Eine etwas eigenartige Bedeutung hat die Wechselwirkung zwischen den Anhängseln der Kette an benachbarten Gliedern. Sie führt dazu, daß man die Drehungen um benachbarte Glieder in der Kette streng genommen nicht als völlig unabhängig ansehen kann, wie wir das im Abschnitt 4 bei der Berechnung von  $\bar{h}^2$  taten. Die Berücksichtigung der Korrelation zwischen den Drehungen um benachbarte Glieder kann aber natürlich die Statistik, der die polymere Kette gehorcht, nicht wesentlich ändern; sie muß aber zu einer Änderung der Größe des statistischen Elements führen. Für den Fall geringer Korrelationsenergien ist diese Abschätzung in der Arbeit (45) von den Verfassern dieses Artikels durchgeführt worden.

## 7. Experimentelle Daten über die Abmessungen polymerer Moleküle in Lösung; Vergleich zwischen Theorie und Experiment

Bisher betrachteten wir die modernen theoretischen Vorstellungen über Form und Abmessungen polymerer Moleküle in stark verdünnten Lösungen. Jetzt geben wir einen ganz kurzen Überblick über die Methoden zur experimentellen Bestimmung der Abmessungen der Moleküle; wir werden dann die oben dargelegte Theorie mit dem Experiment vergleichen können. Die Beschreibung der experimentellen Methoden soll uns nicht eingehend beschäftigen; der Leser findet sie in der Spezialliteratur. Wir beschränken uns auf einen Hinweis auf die Grundlagen, auf denen die verschiedenen Methoden beruhen.

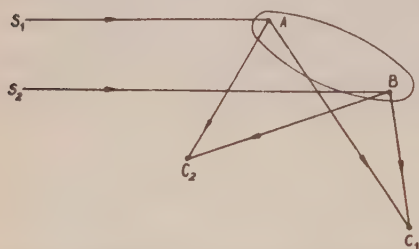


Abb. 18: Streuung von Licht durch ein großes Teilchen.

Die heutzutage verbreitetste Methode zur Bestimmung der Abmessungen polymerer Moleküle in Lösung ist die der Lichtstreuung. Wir betrachten die Streuung des Lichts durch ein Teil-

chen, dessen Abmessungen vergleichbar mit der Wellenlänge sind [beispielsweise ein polymeres Molekül (96—99)].

Auf dieses Teilchen mögen zwei Strahlen  $S_1$  und  $S_2$  mit übereinstimmenden Phasen auffallen (Abb. 18). Wie man leicht sieht, muß die Intensität des Streulichts im Punkt  $C_1$  größer sein als im  $C_2$ , da die Phasen der beiden

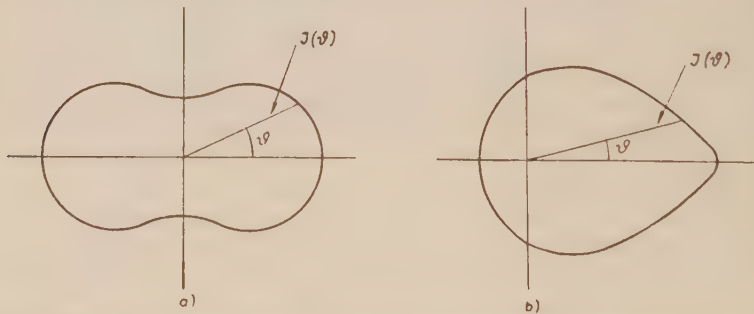


Abb. 19: Ungefäher Verlauf der Indikatrix für Lichtstreuung a) bei einem kleinen und b) bei einem großen Teilchen.

Wellen im Punkt  $C_1$  weniger voneinander verschieden sind als im Punkt  $C_2$ . Die Streuung „nach vorn“ ist also intensiver als die „nach hinten“ (MIE-Effekt).

Die Indikatrix der Streuung  $J(\vartheta)$ , die für kleine Teilchen symmetrisch zum Winkel  $\vartheta = 90^\circ$  liegt ( $\vartheta$  ist der Winkel zwischen gestreutem und einfallendem Strahl) (Abb. 19a), nimmt für große Teilchen eine asymmetrische Form an, wie sie in Abb. 19b dargestellt ist. Offenbar muß dieser Unterschied in den Intensitäten des unter verschiedenen Winkeln gestreuten Lichts unmittelbar mit den Abmessungen des streuenden Teilchens zusammenhängen.

Der Gedanke, die Asymmetrie der Lichtstreuung zur Bestimmung der Abmessungen polymerer Moleküle in Lösung zu benutzen, geht auf DEBYE (54) zurück. Für einen statistisch verknäuelten Klumpen zeigte DEBYE, daß

$$J(\vartheta) = \frac{2}{x^2} [e^{-x} - (1 - x)] J^0 \quad (7,1)$$

mit

$$x = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4} \overline{h^2} \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \quad (7,1a)$$

ist, wobei  $\lambda$  die Wellenlänge des auffallenden Lichts in der Lösung und  $J(\vartheta) = J^0$  bei  $\vartheta = 0$  ist.

Es muß gesagt werden, daß diese Formel sich auf stark verdünnte Lösungen bezieht, in denen man den Einfluß der polymeren Ketten aufeinander vernachlässigen kann.

Die Messungen erfolgen gewöhnlich bei den beiden Winkeln  $\vartheta = 45^\circ$  und  $135^\circ$ . Wie man aus (7,1) leicht entnimmt, ist

$$\frac{J_{45}}{J_{135}} = 1 + 6,556 \frac{\overline{h^2}}{\lambda^2}. \quad (7,2)$$

Mit Hilfe dieser Methode kann man  $\overline{h^2}$  ziemlich genau bestimmen; sie hat jedoch mindestens zwei Nachteile (55).

Erstens wird die Asymmetrie des Streulichts erst bei hinreichend großen Molekulargewichten der untersuchten Moleküle merklich (1 Million und höher), so daß die Methode sich nur auf die höchstmolekularen Fraktionen der Polymeren anwenden läßt. Zweitens ist die Methode der Lichtstreuung äußerst empfindlich gegen alle möglichen Verunreinigungen in den untersuchten Substanzen, wodurch ihr Anwendungsbereich wiederum beträchtlich eingeschränkt wird.

Auch aus dem hydrodynamischen Verhalten, nämlich der Viskosität, Diffusion, Sedimentation, Doppelbrechung usw. der polymeren Moleküle kann man in gewissem Grade Schlüsse auf ihre Abmessungen ziehen. Die Theorie dieser Effekte enthält notwendigerweise Parameter, die die Abmessungen der Moleküle kennzeichnen. Alle diese Theorien gehen aber von bestimmten Modellvorstellungen über die Struktur der Moleküle und ihre hydrodynamische Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel aus, so daß die mit Hilfe dieser Methoden gewonnenen Ergebnisse in mancher Hinsicht zweifelhaft erscheinen müssen<sup>1)</sup>.

Durch all dies wird der Versuch nahe gelegt, eine Kombination der hydrodynamischen Parameter zu finden, mit deren Hilfe man die Molekül-abmessungen ohne Heranziehung von Modellvorstellungen bestimmen kann. Eine solche Kombination entdeckte kürzlich W. N. ZWETKOW (55); er zeigte, daß das Verhältnis der Diffusionskonstanten von Translation und

<sup>1)</sup> Die letzte Bemerkung gilt in gewissem Umfange auch für die Methode der Lichtstreuung. In der Tat wurde die Formel (7,1) unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die Kette der GAUSSschen Statistik genügt; auch dies beruht, wie wir weiter oben andeuten (§ 6), auf bestimmten Modellvorstellungen.



Rotation polymerer Moleküle größenordnungsmäßig gleich dem mittleren quadratischen Trägheitsradius  $\bar{R}^2$  des Moleküls ist:

$$\frac{D_t}{D_r} \cong \bar{R}^2 = \frac{1}{6} \bar{h}^2. \quad (7,3)$$

W. N. ZWETKOW war es auch, der eine zuverlässige Methode zur Bestimmung des Translations-Diffusionskoeffizienten polymerer Moleküle angab (103); der Rotations-Diffusionskoeffizient läßt sich durch Messung der Orientierungswinkel der Strömungsdoppelbrechung bestimmen (53, 104, 105). Die auf diese Weise gewonnenen Werte für  $\bar{h}^2$  stimmen größenordnungsmäßig mit denen überein, die man mit Hilfe der Lichtstreuung erhält.

Vor kurzem wurde auf die Möglichkeit einer röntgenographischen Bestimmung der Abmessungen polymerer Ketten in Lösung hingewiesen (106); jedoch kann diese Methode bisher noch nicht als hinreichend ausgebaut gelten.

Die zuverlässigste Bestimmungsmethode für die Abmessungen polymerer Moleküle ist heute immer noch die Asymmetrie der Lichtstreuung. Auf diesem Wege wurden die meisten in der Literatur enthaltenen Ergebnisse gewonnen. Besonders eingehend wurde hierbei das Polystyrol untersucht, und zwar in einem sehr großen Intervall der Molekulargewichte und einer großen Anzahl von Lösungsmitteln. Bedeutend weniger Angaben liegen über das Polyisobutylen und das Polymethylmetacrylat vor; Angaben über andere Polymere fehlen noch völlig.

Die experimentellen Daten über die Abmessungen der Moleküle von Polystyrol und Polyisobutylen sind in den Abb. 20 und 21 dargestellt. Die punktierte Linie in diesen Diagrammen stellt die Abhängigkeit der Größe  $\bar{h}^2$  von  $N$  dar, die der Formel

$$\sqrt{\bar{h}^2} = \sqrt{N l^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha}} \quad (4,15)$$

für den Fall der freien Drehung entspricht. Wie wir sehen, sind die experimentellen Werte für  $\bar{h}^2$  in der Regel einige Male größer als die an Hand der Formel (4,15) berechneten.

Hierbei hängt die Größe  $\bar{h}^2$  äußerst stark vom Lösungsmittel ab: im guten Lösungsmittel (Benzol für Polystyrol, Benzin und *n*-Heptan für Polyisobutylen) sind sie bedeutend größer als in schlechten Lösungsmitteln (Butanol für Polystyrol, ein Gemisch von *n*-Heptan und Propanol für Polyisobutylen). Dieser Tatsache trägt die Gleichung (6,37) gut Rechnung; je besser das Lösungsmittel, desto niedriger ist nämlich  $\theta$ , desto größer also  $\alpha$ .

Das von der Theorie vorausgesagte Anwachsen von  $\bar{h}^2$  mit zunehmendem  $A_2$  wird ebenfalls experimentell qualitativ bestätigt, denn  $A_2$  ist um so größer, je besser das Lösungsmittel ist.

Wie wir im vorigen Abschnitt andeuteten, sagen unsere Formeln sowie die von FLORY und FOX eine stärkere Abhängigkeit der Größe  $\bar{h}^2$  von  $M$  voraus als eine direkte Proportionalität, während die Theorien aller übrigen Forscher zu dem Schluß führen, daß das  $\bar{h}^2$  proportional  $M$  ist. Die experimentellen



Daten sind noch äußerst dürtig, so daß man noch keine endgültigen Schlüsse ziehen kann; jedoch deutet der größte Teil der Messungen darauf hin, daß  $\bar{h}^2 \sim M^\alpha$  ist, wobei  $\alpha > 1$  ist. So ist für Polystyrol in Dichloräthan und Butanol  $\alpha = 1,10$  (107), für Polystyrol in Benzol  $\alpha = 1,10$  (108) [nach anderen Messungen  $\alpha = 1,00$  (109)], für Polymethylmetacrylat in Aceton  $\alpha = 1,12$ .

Offensichtlich (vergleiche Abschnitt 6) kann man zur Bestimmung von  $\eta$  die Daten über die Lichtstreuung nur unter der Bedingung verwenden, daß

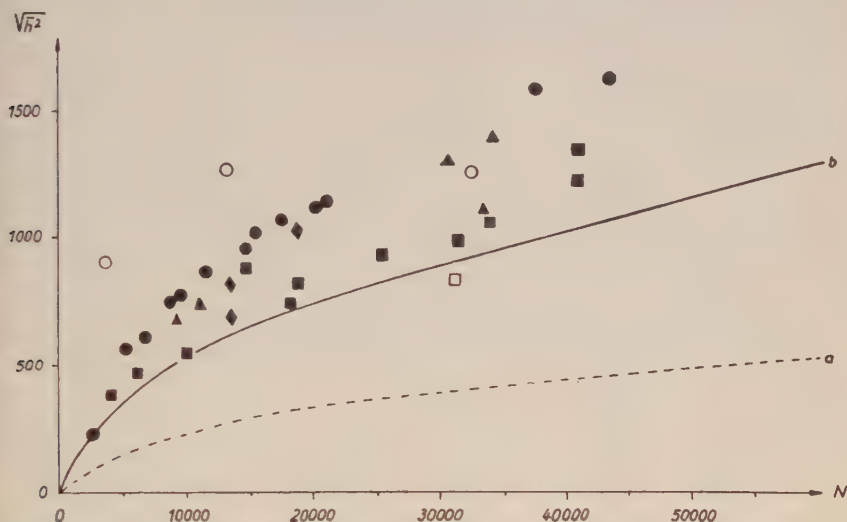


Abb. 20: Abmessungen des Polystyrolmoleküls in verschiedenen Lösungsmitteln. Kurve a: Formel (4,15), Kurve b: Formel (4,12). Experimentelle Daten: ● Benzol (108, 109), ○ Toluol (107, 113, 114), ▲ Dichloräthan (107), △ Dichloräthylen (112), ■ Butanol (107, 112, 113), ◆ Tetrachlorkohlenstoff (108, 110, 111), □ Zyklohexan (107).

$A_2 = 0$  und somit  $\kappa = 1$  ist. Bei  $A_2 > 0$  erhalten wir aus den experimentellen Werten von  $\bar{h}^2$  zu hohe Werte von  $\eta$ , aus denen man keinerlei Rückschlüsse auf die Energetik der inneren Drehung ziehen kann.

Leider wird dieser Umstand manchmal übersehen; so versuchten DEBYE und BUECHE (116) die Form der Potentialfunktion  $U(\varphi)$  zu ermitteln, indem sie Daten über das Dipolmoment und die Abmessungen polymerer Moleküle in guten Lösungsmitteln kombinierten.

Aus den Abmessungen der Moleküle von Polystyrol (107, 109) und Polyisobutylen (109) bei  $A_2 = 0$  erhalten wir für diese beiden Polymere  $\eta = 0,7^1$ ;

<sup>1)</sup> Für Polystyrol müßte die Asymmetrie der Seitenketten berücksichtigt werden, weshalb die Drehungsisomerie im Molekül nicht durch eine, sondern durch zwei Konstanten gekennzeichnet wird:  $\eta = \cos \varphi$  und  $\varepsilon = \sin \varphi$ .

Die Rechnung zeigt jedoch, daß für die *dl*-Konfiguration der asymmetrischen Seitenketten, die vermutlich im Polystyrol vorliegt, der Einfluß von  $\varepsilon$  auf  $\bar{h}^2$  unbedeutend ist.

selbst bei  $A_2 = 0$  sind die Moleküle also etwa um den Faktor 2,5 langgestreckter als im Fall der freien Drehung. Für das Polystyrol ist dieser Wert von  $\eta$  vom Standpunkt der Theorie der Drehungsisomerie recht vernünftig, dagegen für das Polyisobutylen zu hoch; dies ist offenbar ein Hinweis auf die große Rolle der Korrelation zwischen benachbarten Drehungen in diesem Polymer. In den Abb. 20 und 21 sind die Kurven

$$\sqrt{\bar{h}^2} = \left( N l^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right)^{1/2} \quad (4,13)$$

für  $\eta = 0,7$  durch ausgezogene Linien dargestellt

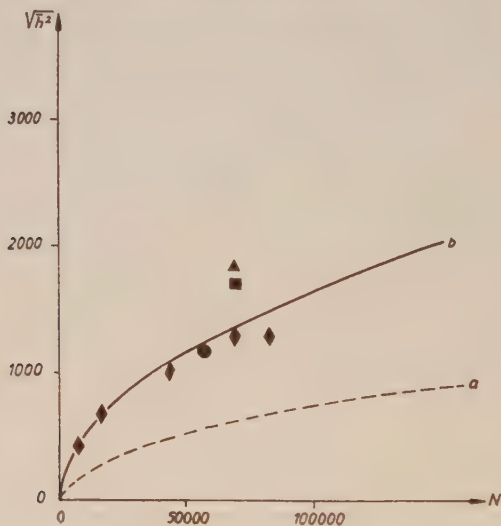


Abb. 21: Abmessungen des Polyisobutylenmoleküls in verschiedenen Lösungsmitteln. Kurve a: Formel (4,15), Kurve b: Formel (4,13). Experimentelle Daten: ● Benzin (110, 55), ▲ n-Heptan (109), ■ n-Heptan (90%) + Propanol (10%) (109), ◆ n-Heptan (80%) + Propanol (20%) (109).

Ähnliche Werte von  $\eta$  (0,7 für Polystyrol und 0,6 für Polyisobutylen) erhielten FLORY und FOX (101) auch aus viskosimetrischen Messungen bei  $A_2 = 0$ . Auf diesem Wege wurden die Werte von  $\eta$  auch für eine Reihe weiterer Polymere bestimmt, nämlich für Naturkautschuk (102) ( $\eta \approx 0,5$ ), Guttapercha (102) ( $\eta \approx 0,4$ ), Polymethylmetacrylat (110) ( $\eta \approx 0,7$ ), Polydimethylsiloxan (116) ( $\eta \approx 0,4$ ), Zellulosetricaprylat (125) ( $\eta \approx 0,7$ ) und Zellulosetributyrat (124) ( $\eta \approx 0,8$ ).

Theoretisch läßt sich der Wert  $\eta$  dieser Polymere nur für Kautschuk und Guttapercha berechnen. Der über die drei Einfachbindungen gemittelte Wert  $\eta \approx 0,3$  (siehe Tabelle 1) steht in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Wie bereits oben gesagt, beruhen aber die viskosimetrischen Bestimmungen der Molekülabbmessungen in zu hohem Maße auf Modellvorstellungen, so daß man die mit ihrer Hilfe gewonnenen Werte nicht als ganz zuverlässig ansehen kann.

Die theoretische und experimentelle Untersuchung der Abmessung polymerer Moleküle in Lösung steckt heute noch in den Kinderschuhen. Im wesentlichen verfügen wir bisher weder über eine zuverlässige experimentelle Bestimmungsmethode für diese Abmessungen, die unabhängig von Modellvorstellungen ist, noch über eine Molekulartheorie, die den Zusammenhang zwischen dem Verhalten der polymeren Moleküle in Lösung und ihrer chemischen Struktur ermitteln kann. Das bisher Gesagte zeigt jedoch, daß die experimentellen und theoretischen Arbeiten der letzten Jahre schon die Grundtatsachen auf diesem Gebiet hervortreten lassen und gestatten, diese wenigstens qualitativ theoretisch zu deuten.

Übersetzt von H. VOGEL

### Literatur

- (1) KORSCHAK, W. W., Chemie der hochmolekularen Verbindungen. Verl. d. Ak. d. W. d. UdSSR, 1950.
- (2) IWANOW, W. I., Riesenmoleküle. Verl. d. Ak. d. W. d. UdSSR, 1951.
- (3) KOBEKO, P. P., Amorphe Substanzen, Verl. d. Ak. d. W. d. UdSSR, 1952
- (4) FRENKEL, J. I., Kinetische Theorie der Flüssigkeiten. Verl. d. Ak. d. W. d. UdSSR 1945.
- (5) DOGADKIN, B. A., Chemie und Physik des Kautschuks, Staatl.-Chem.-Verl., 1947.
- (6) ZWETKOW, W. N., Mitteilungsblatt der Leningr. Staatl. Univ., Nr. 1, 51, 1947.
- (7) ALFREY, T., Mechanische Eigenschaften der Hochpolymeren, Verl. für fremdsprachige Lit., 1952.
- (8) TRELOAR, L., The physics of rubber elasticity, Oxford, Clarendon Press, 1949.
- (9) FRITH, E. und TUKETT, R., Linear polymers. Longmans, Green and Co., 1951.
- (10) WOLKENSTEIN, M. A., JELJASCHEWITSCH, M. A., und STEPANOW, B. I., Molekülschwingungen, Band 2, Kapitel 28, Seite 310, Staatl.-Techn.-Verl., 1949.
- (11) KUHN, W., Koll. Zeits. **68**, 2, 1934.
- (12) GUTH, E. und MARK, H., Monatshefte f. Chemie **65**, 93, 1934.
- (13) CHANDRASEKHAR, S., Stochastische Probleme in Physik und Astronomie, Verl. für fremdsprachige Lit., 1947.
- (14) KUHN, W. und GRÜN, F., Koll. Zeits. **101**, 248, 1942.
- (15) KUHN, W. und KUHN, H., Helv. Chim. Acta, **29**, 1095, 1946.
- (16) TRELOAR, L., Trans. Far. Soc. **42**, 77, 1946.
- (17) MARKOW, A. A., Ausgewählte Werke, Verl. d. Ak. d. W. d. UdSSR, 1951.
- (18) ROMANOWSKI, W. I., Diskrete MARKOWsche Ketten, Staatl.-Techn.-Verl., 1949.
- (19) RAYLEIGH, Scientific Papers **6**, 604.
- (20) JAMES, H. and GUTH, E., J. Chem. Phys. **11**, 531, 1943.
- (21) MONTROLL, E., J. Chem. Phys. **18**, 734, 1950.
- (22) TCHEN, C., J. Chem. Phys. **20**, 214, 1952.
- (23) TRELOAR, L., Proc. Phys. Soc. **55**, 345, 1943; Trans. Far. Soc. **40**, 109, 1944.
- (24) KATSCHALSKY, A., KÜNZLE O. und KUHN, W., J. Pol. Science **5**, 283, 1950.
- (25) SADRON, C., J. chim. phys. **44**, 22, 1947.
- (26) HUGGINS, M., J. Chem. Phys. **8**, 181, 1940.
- (27) KUHN, W., J. Pol. Science **1**, 380, 1946.
- (28) DEBYE, P., J. Chem. Phys. **14**, 636, 1946.
- (29) ZIMM, B. and STOCKMAYER, W., J. Chem. Phys. **17**, 1301, 1949.
- (30) MARKOVITZ, H., J. Chem. Phys. **20**, 868, 1952.
- (31) DANIELS, H., Proc. Cambr. Phil. Soc. **37**, 244 1941.
- (32) KUHN, H., Experientia **1**, 28 1945; Helv. Chim. Acta **31**, 1677, 1948.
- (33) KUHN, W. and KUHN, H., Helv. Chim. Acta **30**, 1233, 1947.

- (34) HOLLINGSWORTH, C., J. Chem. Phys. **16**, 544, 1948; **17**, 97, 1949; **20**, 1580, 1952.
- (35) EYRING, H., Phys. Rev. **39**, 746, 1932.
- (36) BRESSLER, S. J. und FRENKEL, J. I., Žurn. eksper. teor. Fiz. **9**, 1094, 1939.
- (37) BENOÎT, H., J. chim. phys. **44**, 18, 1947.
- (38) BENOÎT, H., J. Pol. Science **3**, 376, 1948.
- (39) SADRON, C., J. chim. phys. **43**, 145, 1946.
- (40) BENOÎT, H. und SADRON, C., J. Pol. Science **4**, 417, 1949.
- (41) TAYLOR, W., J. Chem. Phys. **15**, 412, 1947.
- (42) KUHN, H., J. Chem. Phys. **15**, 843, 1947.
- (43) KUBO, R., J. Phys. Soc. Japan **3**, 119, 1948.
- (44) WOLKENSTEIN, M. W. und PTIZYN, O. B., Doklady Akad. Nauk **78**, 657, 1951.
- (45) WOLKENSTEIN, M. W. und PTIZYN, O. B., Žurn. fiz. Chim. **26**, 1061, 1952.
- (46) BIRSTEIN, T. M. und PTIZYN, O. B., Žurn. fiz. Chim. **26**, 1215, 1952.
- (47) WALL, F., J. Chem. Phys. **11**, 67, 1943.
- (48) UBERLOHDE, A. and WOODWARD, I., Trans. Far. Soc. **48**, 113, 1952.
- (49) TAYLOR, W., J. Chem. Phys. **16**, 257, 1948.
- (50) ZWETKOW, W. N. und MARININ, W. A., Doklady Akad. Nauk **52**, 67, 1948.
- (51) WOLKENSTEIN, W. M., JELJASCHEWITSCH, M. A. und STEPANOW, W. I., Molekülschwingungen, Band 1, Heft 14, Seite 476, Staatl.-Techn.-Verl., 1949.
- (52) ZWETKOW, W. N. und FRISMAN, E. W., Acta physicochimica UdSSR **19**, 323, 1944.
- (53) ZWETKOW, W. N. und FRISMAN, E. W., Žurn. eksper. teor. Fiz. **15**, 276, 351, 1945.
- (54) DEBYE, P., J. Phys. Coll. Chem. **51**, 18, 1947.
- (55) ZWETKOW, W. N., Doklady Akad. Nauk **78**, 465, 1951.
- (56) WOLKENSTEIN, M. W., Molekülstrukturen, Verl. d. Ak. d. W. d. UdSSR, 1947.
- (57) WOLKENSTEIN, M. W., Uspechi Chim. **13**, 234, 1944.
- (58) ASTON, J., ISSEROW, S., SZASZ, G. und KENNEDY, R., J. Chem. Phys. **12**, 336, 1944.
- (59) LASSETTRE, E. und DEAN, L., J. Chem. Phys. **17**, 315, 1949.
- (60) OOSTERHOFF, L., Disc. Far. Soc. **10**, 79, 1951.
- (61) ASTON, J., Disc. Far. Soc. **10**, 73, 1951.
- (62) PITZER, K., Disc. Far. Soc. **10**, 66, 1951.
- (63) MIZUSHIMA, S., MORINO, Y. and SHIMANOUCI, T., J. Phys. Chem. **56**, 324, 1952.
- (64) WOLKENSTEIN, M. W., Ivestija Akad. Nauk SSSR (Ser. fiz.) **14**, 466, 1950.
- (65) WOLKENSTEIN, M. W., Uspechi Fiz. Nauk **43**, 485, 1951.
- (66) WOLKENSTEIN, M. W., Doklady Akad. Nauk **78**, 879, 1951.
- (67) WOLKENSTEIN, M. W., Žurn. fiz. Chim. **26**, 1072, 1952.
- (68) WOLKENSTEIN, M. W. und PTIZYN, O. B., Žurn. fiz. Chim. **27**, 76, 1953.
- (69) LYSENKO, J. J., Žurn. techn. Fiz. **10**, 1151, 1651, 1940.
- (70) WOOD, L., Chemie der großen Moleküle, **2**, 87, Verl. für fremdsprachige Lit., 1948.
- (71) BUNN, K., Chemie der großen Moleküle, **2**, 137, Verl. für fremdsprachige Lit., 1948.
- (72) WOLKENSTEIN, M. W. und PTIZYN, O. B., Doklady Akad. Nauk **86**, 677, 1952.
- (73) BUNN, C., Proc. Roy. Soc. (London), **A 180**, 40, 67, 82, 1942.
- (74) MARK, H. und TOBOLSKY, A., Physical Chemistry of High Polymer Systems, Interscience Publishers, NY, 1950.
- (75) PARKS, G., J. Chem. Phys. **4**, 459, 1936.
- (76) BEKKEDAH, N. und MATHESON, H., J. Res. Nat. Bur. Stand. **15**, 503, 1935.
- (77) PARKS, G. und HUFFMANN, H., Ind. Eng. Chem. **23**, 1138, 1931.
- (78) LASKOWSKI, L. und BURK, R., J. Chem. Phys. **7**, 465, 1939.
- (79) FRISCH, H., COLLINS, F. und FRIEDMAN, B., J. Chem. Phys. **19**, 1402, 1951.
- (80) SUZUKI, K., J. Chem. Phys. **19**, 385, 1951.
- (81) SUZUKI, K., Busseiron Kenkyu **9**, 37; **16**, 39, 1947.
- (82) FLORY, P., J. Chem. Phys. **17**, 303, 1949.
- (83) GRIMLEY, T., J. Chem. Phys. **19**, 1315, 1951.
- (84) FLORY, P., J. Chem. Phys. **19**, 1315, 1951.



- (85) HERMANS, J., Rec. trav. chim. Pays-Bas **69**, 220, 1950.
- (86) HADWIGER, H., Makromol. Chem. **5**, 148, 1950.
- (87) SIMHA, R., J. Chem. Phys. **13**, 188, 1935.
- (88) SIMHA, R., J. Pol. Science **3**, 227, 1948; J. Res. Nat. Bur. Stand. **40**, 21 1948.
- (89) ORR, W., Trans. Far. Soc. **43**, 12, 1947.
- (90) BRIANT, R., J. Chem. Phys. **16**, 839, 1948.
- (91) BRIANT, R., J. Chem. Phys. **16**, 1007, 1948.
- (92) WOLKENSTEIN, M. W. und PTIZYN, O. B., Doklady Akad. Nauk **86**, 493, 1952.
- (93) KUHN, W. und GRÜN, F., J. Pol. Science **1**, 183, 1946.
- (94) KUHN, W., KÜNZLE, O. und KATSCHALSKY, A., Helv. Chim. Acta **31**, 1994, 1948.
- (95) KÜNZLE, O., Rec. trav. chim. Pays-Bas **68**, 699, 1949.
- (96) WOLKENSTEIN, M. W., Moleküloptik, Kapitel 5, § 28, Seite 261, Staatl.-Techn.-Verl., 1951.
- (97) SCHPOLSKI, I. W., Uspechi Fiz. Nauk **29**, 237, 1946.
- (98) SLONIMSKI, G. L., Hochpolymere Verbindungen **5**, 30, 1946.
- (99) SCHIFRIN, K. S., Streuung des Lichts im trüben Medium, Staatl.-Techn.-Verl., 1951.
- (100) FLORY, P. und FOX, T., J. Pol. Science **5**, 745, 1950; J. Am. Chem. Soc. **73**, 1904, 1951.
- (101) FOX, T. und FLORY, P., J. Am. Chem. Soc. **73**, 1909, 1915, 1951.
- (102) WAGNER, H. und FLORY, P., J. Am. Chem. Soc. **74**, 195, 1952.
- (103) ZWETKOW, W. N., Žurn. eksper. teor. Fiz. **21**, 701, 1951.
- (104) ZWETKOW, W. N. und FRISMAN, E. W., Žurn. fiz. Chim. **21**, 261, 1947.
- (105) ZWETKOW, W. N. und PETROWA, A. I., Žurn. fiz. Chim. **23**, 368, 1949.
- (106) KRATKY, O. und POROD, G., Rec. trav. chim. Pays-Bas **68**, 1106, 1949.
- (107) OUTER, P., CARR, C. und ZIMM, B., J. Chem. Phys. **18**, 830, 1950.
- (108) BUECHE, A., J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1452, 1949.
- (109) KUNST, E., Rec. trav. chim. Pays-Bas **69**, 125, 1950.
- (110) FRISMAN, E. W. und KISELEWA, K. G., Doklady Akad. Nauk **74**, 221, 1950.
- (111) ZWETKOW, W. N., Chemie und Physikochemie der hochpolymeren Verbindungen, Seite 150, Verl. d. Ak. d. W. d. UdSSR, 1952.
- (112) DOTY, P., AFFENS, W. und ZIMM, B., Trans. Far. Soc. **42 B**, 66, 1946.
- (113) ZIMM, B., J. Chem. Phys. **16**, 1099, 1948.
- (114) VALLET, G., Rec. trav. chim. Pays-Bas **69**, 225, 1950.
- (115) DEBYE, P. und BUECHE, F., J. Chem. Phys. **19**, 589, 1951.
- (116) FLORY, P., MANDELKERN, L., KINSINGER, J., SCHULZ, W., J. Am. Chem. Soc. **74**, 3364, 1952.
- (117) TAGER, A. A., Lösungen hochpolymerer Verbindungen, Staatl.-Techn.-Verl., 1951.
- (118) MILLER, A., The theory of solutions of high polymers, Oxford, Clarendon Press, 1948.
- (119) GHEE, D., Chemie der großen Moleküle, **1**, 137, Verl. für fremdsprachige Lit., 1948.
- (120) AU-CHIN TANG, J. Chem. Soc. **18**, 103, 1951.
- (121) HERMANS, J., KLAMKIN, M. und ULLMAN, R., J. Chem. Phys. **20**, 1360, 1952.
- (122) GRIMLEY, T., Proc. Roy. Soc. (London), **212**, 339, 1952.
- (123) DEBYE, P. und BUECHE, F., J. Chem. Phys. **20**, 1337, 1952.
- (124) FLORY, P. und KRIGBAUM, W., J. Chem. Phys. **18**, 1086, 1950.
- (125) MANDELKERN, L. und FLORY, P., J. Am. Chem. Soc. **74**, 2517, 1952.



# Der Ursprung der kosmischen Strahlung und die Radioastronomie <sup>1)</sup>

Von W. L. GINSBURG

## Inhalt

Einleitung . . . . .	659
§ 1: Die Elektronenkomponente der kosmischen Strahlung und die kosmische Radiostrahlung . . . . .	664
§ 2: Die Bewegung geladener Teilchen im interstellaren Raum . . . . .	674
§ 3: Der statistische Beschleunigungsmechanismus für die Teilchen im interstellaren Raum und in den Sternhüllen . . . . .	683
§ 4: Bemerkungen zur Theorie des Ursprungs der kosmischen Strahlung . . . . .	691
a) Einige Folgerungen aus den experimentellen Daten. Kritik der Hypothese des solaren Ursprungs der kosmischen Strahlung. . . . .	691
b) Supernovae und Novae als wahrscheinliche Quellen der kosmischen Strahlung	699
§ 5: Schluß . . . . .	702
Literatur . . . . .	705

## Einleitung

Die Frage nach dem Ursprung der kosmischen Strahlung erhob sich vor mehr als 40 Jahren, gleichzeitig mit der Entdeckung der kosmischen Strahlung. Eine lange Zeit hindurch hatte man jedoch keinerlei Kenntnis von der primären kosmischen Strahlung, die die Grenzen der Erdatmosphäre erreicht, so daß es unmöglich war, das Problem des Ursprungs der kosmischen Strahlung ernstlich in Angriff zu nehmen. Es genügt zu sagen, daß man noch 20 Jahre nach der Entdeckung der kosmischen Strahlung annahm, daß die Primärstrahlung aus harten Photonen bestehe; später hielt man Elektronen für die Primärteilchen, und erst vor 10 Jahren konnte man endgültig feststellen, daß der größte Teil der Primärkomponente aus Protonen besteht. Die Heliumkerne und die Kerne der übrigen Elemente in der kosmischen Primärstrahlung wurden erst im Jahre 1948 entdeckt, so daß also erst in den allerletzten Jahren die Zusammensetzung der Primärkomponente geklärt werden konnte, deren Kenntnis unerlässlich zum Aufbau einer auf experimentellen Daten und nicht auf Spekulationen gegründeten Theorie des Ursprungs der kosmischen Strahlung ist.

Wir stellen jetzt kurz die Grundtatsachen über die Primärkomponente der kosmischen Strahlung auf der Erde dar [näheres findet sich in den Sammelbänden (1, 2)].

<sup>1)</sup> Ungekürzte Übersetzung aus Uspechi Fiz. Nauk 51, 343, 1953.

1. Die Primärkomponente besteht aus Protonen (80 bis 85%),  $\alpha$ -Teilchen (15 bis 20%) und Kernen anderer Elemente (Li, Be, B, C, N, O, Ne, Fe u. a.), wobei die Kerne mit  $Z > 2$  zusammen in der Primärkomponente etwa 1% aller einfallenden Teilchen ausmachen. Wesentlich ist, daß die Zusammensetzung der Kernkomponente der kosmischen Strahlung *nicht* mit der mittleren Zusammensetzung der Materie im Weltall übereinstimmt. Insbesondere gilt dies von den Kernen Li, Be, B, deren Prozentgehalt in der kosmischen Strahlung eine Million mal größer ist als im ganzen Weltall.
2. Das Energiespektrum der primären Protonen und Kerne hat die Form

$$I(E) = \frac{K}{E^\gamma}, \quad I(E \geq E_0) = \int_{E_0}^{\infty} I(E) dE = \frac{K}{(\gamma - 1) E_0^{\gamma-1}}, \quad (1)$$

wobei  $I$  die Intensität der entsprechenden Teilchen,  $K$  eine Konstante und  $E$  die Gesamtenergie des Protons oder eines Nukleons im Kern ist (die Energie des Kerns ist also  $AE$ , wenn  $A$  das Atomgewicht des Kerns ist). Im Energiegebiet zwischen  $5 \cdot 10^8$  und  $3 \cdot 10^{10}$  eV ist sowohl für die Protonen als auch für die Kerne  $\gamma = 2,0 - 2,2$ . Bei hohen Energien ist das Spektrum nur für die gesamte Primärkomponente bekannt, nicht für Protonen und Kerne getrennt. Zwischen  $5 \cdot 10^{10}$  und  $10^{12}$  eV ist  $\gamma$  etwa 2,5, zwischen  $10^{13}$  und  $10^{18}$  eV ist  $\gamma = 2,7 - 3$ . Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei hohen Energien die Zusammensetzung der Primärkomponente von ihrer Zusammensetzung bei Energien unterhalb  $3 \cdot 10^{10}$  eV verschieden ist.

In der geomagnetischen Breite von  $58^\circ$ , wo in vertikaler Richtung nur Protonen mit einer Energie oberhalb  $1,5 \cdot 10^9$  eV auf die Erde auftreffen können ( $E_{\text{kin}} = E - Mc^2 > 5,6 \cdot 10^8$  eV), beträgt die Gesamtintensität der Primärteilchen  $I \approx 0,3$  Teilchen/cm<sup>2</sup> · sec · steradian. Hieraus folgt wegen der Isotropie der kosmischen Strahlung die Konzentration der kosmischen Primärteilchen an der Erdoberfläche zu

$$N(E > 1,5 \cdot 10^9 \text{ eV}) \approx \frac{4\pi}{c} I(E > 1,5 \cdot 10^9 \text{ eV}) \approx 10^{-10} \text{ cm}^{-3}$$

und im Energiegebiet zwischen  $5 \cdot 10^8$  und  $3 \cdot 10^{10}$  eV ungefähr zu

$$N(E) \approx \frac{0,1}{E^2} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1},$$

$$N(E > E_0) = \int_{E_0}^{\infty} N(E) dE \approx \frac{0,1}{E_0} \text{ cm}^{-3}, \quad (2)$$

wobei  $E$  und  $E_0$  in Elektronenvolt ausgedrückt sind<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Genauer ist bei Isotropie  $N(E) = \frac{4\pi}{v} I(E)$ , wobei  $v$  die Geschwindigkeit der Teilchen ist. Da bei  $E_{\text{kin}} \sim 5,6 \cdot 10^8$  eV schon  $v \sim c$  ist und wir keinen besonderen Wert auf große Genauigkeit legen, können wir, wie im Text geschehen, setzen

$$N(E > E_0) = \frac{4\pi}{c} I(E > E_0).$$



Die Energiedichte  $W = \int E_{\text{kin}} N(E) dE$  der kosmischen Strahlung nimmt Werte bis zu  $W \approx 1 \text{ eV/cm}^3$  an [ $N(E)$  folgt entsprechend (2)]. Zum Vergleich sei gesagt, daß die Energiedichte der Strahlung in der Nähe der Ebene der Galaxis etwa  $0,3 \text{ eV/cm}^3$  beträgt, während die Energiedichte der Wärmestrahlung in den ionisierten Gebieten des interstellaren Gases von der Größenordnung  $1 \text{ eV/cm}^3$  ist (dieser Wert ergibt sich bei einer Temperatur des Gases von etwa  $10^4$  Grad und einer Konzentration  $n$  von ungefähr  $1 \text{ cm}^{-3}$ ). Unter der Annahme, daß sowohl Konzentration als auch Spektrum der kosmischen Strahlung in der Galaxis im ganzen nahezu den gleichen Wert wie in der Nähe der Erde haben, kann man also annehmen, daß die Energie der kosmischen Strahlung vergleichbar ist mit der Energie der Wärmestrahlung und der inneren Energie des interstellaren Gases oder diese sogar übertrifft.

3. Elektronen, Positronen und Photonen (d. h. die Teilchen der weichen Komponente) wurden in der kosmischen Primärstrahlung nicht beobachtet. Aus dem Experiment geht nur hervor, daß der Strom weicher Teilchen mit  $E < 1,2 \cdot 10^9 \text{ eV}$  nicht größer sein kann als 0,6% des gesamten primären Teilchenstroms. Hieraus folgt, daß die Konzentration der relativistischen Elektronen in der Nähe der Erde  $N_e(E > 1,2 \cdot 10^9 \text{ eV}) < 5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^{-3}$  ist.

4. Aus dem Experiment weiß man, daß die kosmische Primärstrahlung isotrop ist. Ferner ist ein Zusammenhang zwischen der kosmischen Strahlung und der Sonnenaktivität sichergestellt. In dieser Hinsicht sind die starken Intensitätsschwankungen der kosmischen Strahlung besonders bemerkenswert, die mit intensiven Sonnenprotuberanzen verbunden sind [siehe (1, 2)]. Schließlich muß das Abbrechen des Spektrums in hoher Breite, d. h. die Tatsache, daß im Spektrum der kosmischen Teilchen, die die Erde erreichen, Teilchen mit Impulsen fehlen, die kleiner sind als etwa  $1,2 \cdot 10^9 \text{ eV/c}$  (für einfach geladene Teilchen) (2, 55), berücksichtigt und erklärt werden.

Offenbar verdient eine Theorie des Ursprungs der kosmischen Strahlung nur dann Beachtung, wenn sie wenigstens mit den wichtigsten angeführten Tatsachen im Einklang steht. Unter diesem Gesichtspunkt ist die Unzulänglichkeit einer ganzen Reihe alter Hypothesen über den Ursprung der kosmischen Strahlung sofort einzusehen. Beispielsweise erklärt die mehrfach diskutierte Vernichtungshypothese nicht das Vorhandensein schwerer Kerne in der Primärkomponente.

Das Vorhandensein einer elektrischen Ladung der Primärteilchen und alle vorhandenen Daten deuten unmittelbar darauf hin, daß die Beschleunigung der kosmischen Teilchen irgendwie mit elektromagnetischen Feldern zusammenhängt. Insbesondere ist von diesem Standpunkt aus das Vorhandensein verschiedener Kerne in der Primärkomponente ganz natürlich, worauf ALFVÉN (4) schon 10 Jahre vor der experimentellen Entdeckung dieser Kerne hinwies. Indessen ist die Behauptung eines elektromagnetischen Charakters der Beschleunigung so allgemein, daß sie an und für sich völlig unzureichend für den Aufbau einer Theorie des Ursprungs der kosmischen Strahlung ist.

Die Aufgabe einer Theorie des Ursprungs der kosmischen Strahlung besteht in der Angabe eines konkreten Beschleunigungsmechanismus unter realen

astrophysikalischen Bedingungen und für völlig bestimmte Objekte (in der Sonne, in Sternen bestimmter Klasse usw.). Versuche in dieser Richtung wurden schon vor langer Zeit unternommen, angefangen mit der Arbeit von SWANN (5), der darauf hinwies, daß die zeitliche Änderung des Magnetfeldes in der Umgebung der Sonnen- (und möglicherweise auch der Stern-) flecken zu einer Beschleunigung der Teilchen bis auf eine Energie von  $10^9$  bis  $10^{10}$  eV führen kann. Dann gab ALFVÉN (4) [s. auch (6)] das Modell eines „Himmelszyklotrons“ an, das auf der Voraussetzung beruht, daß die beiden Komponenten von Doppelsternen ein magnetisches Moment besitzen. In der Folgezeit untersuchten eine ganze Reihe von Forschern das Problem der Teilchenbeschleunigung in der Sonne und in Sternatmosphären; besonders eingehend diskutierte es S. P. TERLEZKI (7) (er nahm insbesondere einen Beschleunigungsmechanismus an, der auf der Nichtübereinstimmung von magnetischem Moment und Rotationsachse der Sterne beruht), ferner kürzlich RIDDIFORD und BUTLER (8).

Es ist hier nicht der Ort, genauer auf das Problem des Induktionsmechanismus der Teilchenbeschleunigung in der Sonne und in den Sternen einzugehen [vergleiche die Arbeiten (3, 4, 5, 7, 8) und die Übersichten (6, 9)]; wir beschränken uns in dieser Hinsicht auf zwei Bemerkungen.

Zunächst ist die Theorie der stellaren und solaren Induktionsbeschleunigung noch weit von ihrer Vollendung entfernt. Es handelt sich vor allem darum, daß in den entsprechenden Arbeiten die beschleunigten Teilchen als im Vakuum betrachtet werden (einige Bemerkungen in dieser Hinsicht in der Arbeit (8) ändern nichts an der Sachlage). Indessen besitzen die Sternatmosphären, die in erster Näherung gemeinsam mit den ganzen Sternen rotieren, eine große Leitfähigkeit, so daß ein magnetisches Wechselfeld, beispielsweise das Wechselfeld der Flecken, in gewissen Grade durch die Ströme, die in der Hülle fließen, abgeschirmt wird. Mit anderen Worten führen die hohe Leitfähigkeit wie auch die Beweglichkeit des Mediums dazu, daß in diesem Medium ein starkes elektrisches Feld unverhältnismäßig schwieriger als im Vakuum entstehen kann [siehe (6) § 7. 6 und (1, 12)]. Aus diesem Grunde sowie auch infolge der Ionisationsverluste kann die Theorie der stellaren Beschleunigung nicht aus einem Modell begründet werden, in dem angenommen wird, daß sich das Teilchen im Vakuum bewegt. Eine solche Näherung mag möglicherweise in Gebieten zulässig sein, die hinreichend weit von der Sternphotosphäre entfernt sind, wo also die Gasdichte klein und die freie Weglänge sehr groß ist; in diesen Bereichen aber kann das Feld schon bedeutend schwächer sein, als bei den Abschätzungen der Energie der beschleunigten Teilchen angenommen wird. Das Problem der stellaren und solaren Induktionsbeschleunigung bedarf also weiterer Untersuchungen unter Berücksichtigung dieses Umstandes.

Die zweite Bemerkung, die wir machen müssen, ist vielleicht noch wesentlicher. Nehmen wir selbst an, daß unter irgendwelchen Bedingungen die stellare Induktionsbeschleunigung wesentlich wird und kosmische Strahlung erzeugen kann, so ist zu fragen, ob diese Bedingungen in Wirklichkeit erfüllt sind, welche Sterne die kosmische Strahlung erzeugen, in welcher Menge und mit welchem Spektrum? Auf alle diese Fragen wird keine Antwort gegeben, und, was das wichtigste ist, abgesehen von der

Sonne ist auch kein Weg möglich, auf dem solche Antworten zu erlangen wären.

Etwas besser steht es mit der Theorie oder genauer gesagt mit der Hypothese des solaren Ursprungs der kosmischen Strahlung (10, 11, 12, 13). Im Hinblick auf die Erzeugung kosmischer Teilchen in der Sonne oder in ihrer Nähe gibt es bestimmte Daten; bestimmte Voraussetzungen, die gemacht werden müssen, lassen eine Nachprüfung zu. Das wichtigste Element der Theorie des solaren Ursprungs der kosmischen Strahlung ist jedoch die völlig hypothetische Annahme über den Charakter des Magnetfeldes in einem Umkreis von etwa 0,1 Lichtjahr um die Sonne. Außerdem begegnet diese Hypothese einer Reihe anderer Einwände, von denen in § 4a die Rede sein wird.

Nach unserer Ansicht gibt es also heute keinerlei überzeugende Argumente zugunsten der Annahme einer Induktionserzeugung des Hauptteils der kosmischen Strahlung in den Sternen oder in der Sonne.

Eine andere Möglichkeit, auf die FERMI (14) hinwies, besteht darin, daß die Beschleunigung der Teilchen im interstellaren Raum erfolgt. Es ist jedoch heute klar, daß, wenn der FERMISCHE Mechanismus im interstellaren Raum überhaupt wirksam ist, er nur für Energien wesentlich ist, die größer sind als etwa  $10^{11}$  eV, und die primäre Beschleunigung der kosmischen Strahlung nicht erklären kann.

Aus diesem kurzen Überblick, der den Stand des Problems des Ursprungs der kosmischen Strahlung ohne Berücksichtigung der radioastronomischen Daten, von denen später zu reden sein wird, wiedergibt, geht hervor, daß man auf diesem Gebiet nicht nur keineswegs vom Vorhandensein irgendeiner abgeschlossenen Theorie reden kann, sondern daß es auch bis in die letzte Zeit hinein unmöglich war, irgendein zuverlässig begründetes und nicht nur rein hypothetisches Bild der Herkunft der kosmischen Strahlung zu skizzieren.

Diese Tatsache kann nicht besonders wundernehmen, wenn man bedenkt, daß sich alle erwähnten Angaben über die kosmische Primärstrahlung auf die unmittelbare Umgebung der Erde beziehen, während unter dem Gesichtspunkt der Herkunft der kosmischen Strahlung vor allem Angaben über diese Strahlung an ihrem Entstehungsort, in den Weiten der Galaxis oder wenigstens in der Nähe der Sonne von Interesse wären.

Besteht nun irgendeine Hoffnung, experimentelle Angaben über die kosmische Strahlung in großer Entfernung von der Erde zu erlangen? Diese Frage kann man auf den ersten Blick nur negativ beantworten, und deshalb war unter den Physikern eine skeptische Haltung hinsichtlich der Perspektiven der Entwicklung einer Theorie des Ursprungs der kosmischen Strahlung sehr verbreitet.

Das Hauptziel dieses Artikels besteht darin, die wesentliche Änderung der Sachlage zu beleuchten, die mit der Entwicklung der Radioastronomie verbunden ist. Wie wir in § 1 sehen werden, gestatten die radioastronomischen Methoden Konzentration und Spektrum der Elektronenkomponente der kosmischen Strahlung in den Tiefen der Galaxis zu bestimmen, die Gebiete, in denen die kosmische Strahlung erzeugt wird, anzugeben und genauer zu untersuchen. Hiermit wird eine Möglichkeit gezeigt, gerade die Punkte aufzuklären, die bisher so unklar geblieben waren, daß das Problem des



Ursprungs der kosmischen Strahlung in undurchdringliches Dunkel gehüllt schien.

Zwar kann man an Hand radioastronomischer Daten unmittelbar nur auf die Elektronenkomponente der kosmischen Strahlung schließen (weiter unten werden wir der Kürze halber von diesen Elektronen als von kosmischen Elektronen reden). Die gewonnenen Kenntnisse über die Elektronen kann man jedoch mit denen über die kosmischen Protonen und Kerne verknüpfen, so daß die Begrenztheit der radioastronomischen Methoden ihren Wert durchaus nicht so stark herabsetzt, ganz abgesehen davon, daß auch die kosmischen Elektronen selbst von ebenso großem Interesse sind wie die Protonen und Kerne.

Zur Interpretation der experimentellen Angaben über die kosmische Strahlung hat man das Problem der verschiedenen Prozesse zu behandeln, denen die schnellen Teilchen bei ihrer Bewegung im interstellaren Medium unterliegen. Hiervon wird in § 2 und insbesondere in § 3, der dem Problem des statistischen Beschleunigungsmechanismus der Teilchen sowohl im interstellaren Medium als auch in den Sternhüllen gewidmet ist, zu reden sein. Ferner gehen wir in § 4 auf eine Reihe von Fragen ein, die mit dem Ursprung der kosmischen Strahlung im Zusammenhang stehen, und versuchen, ein allgemeines Schema der Erzeugung und Entwicklung der kosmischen Strahlung in der Galaxis zu geben.

In § 5 werden kurz die Schlußfolgerungen betreffs des gegenwärtigen Standes der Frage nach der Herkunft der kosmischen Strahlung gezogen und die Aufgaben der weiteren experimentellen und theoretischen Arbeit auf diesem interessanten Gebiet der Astrophysik und der Physik der kosmischen Strahlung angedeutet.

### **§ 1: Die Elektronenkomponente der kosmischen Strahlung und die kosmische Radiostrahlung**

Bekanntlich beobachtet man auf der Erde sowohl eine solare als auch eine kosmische Radiostrahlung, die aus mehreren Komponenten besteht: einer extragalaktischen Strahlung (der Strahlung der extragalaktischen Nebel), der Strahlung der einzelnen galaktischen Nebel und der Gesamtstrahlung der Galaxis.

Die Radiostrahlung der Nebel (der galaktischen und extragalaktischen) fällt unter geringen Öffnungswinkeln auf die Erde auf, d. h. es handelt sich hier um diskrete Quellen kosmischer Radiostrahlung. Die allgemeine galaktische Radiostrahlung ändert sich im Gegensatz dazu verhältnismäßig wenig mit der Beobachtungsrichtung und hat den Charakter eines kontinuierlichen Untergrundes, auf dem einzelne diskrete Radiostrahlungsquellen bemerkbar sind (man bezeichnet sie häufig als „Radiosterne“ und „Radionebel“).

Ein Teil der allgemeinen galaktischen Radiostrahlung hat thermischen Charakter: er beruht auf der Wärmestrahlung der ionisierten Gebiete des interstellaren Gases [genauer ist hierüber sowie über alle übrigen von uns gestreiften radioastronomischen Probleme in (15, 16) die Rede]. Im Metergebiet, bei Wellenlängen von etwa 1,5 m macht jedoch die thermische



Strahlung für die meisten Richtungen nicht den Hauptteil aus. Dies geht daraus hervor, daß die Temperatur der ionisierten Gebiete des interstellaren Gases (der sogenannten H II-Gebiete) nicht größer als etwa  $10^4$  Grad ist. Die effektive Temperatur  $T_{\text{eff}}$  der allgemeinen thermischen galaktischen Radiostrahlung kann also ebenfalls nicht größer sein als  $10000^\circ$ . Indessen ist etwa für die Welle 16,3 m in Richtung auf das Zentrum der Galaxis  $T_{\text{eff}} \approx 175000^\circ$ , in Richtung auf den Pol der Galaxis  $T_{\text{eff}} \approx 50000^\circ$ .

Die nichtthermische galaktische Strahlung versuchte man schon vor langer Zeit mit der Gesamtstrahlung der von der Meßapparatur nicht aufgelösten diskreten Quellen zu verknüpfen, die man als Sterne neuen Typs ansah. Diese Erklärung, die uns stets aus mehreren Gründen sehr zweifelhaft schien<sup>1)</sup>, brach vollkommen in sich zusammen, als man die nichtstellare Natur der diskreten Quellen entdeckte (siehe oben).

Eine andere Annahme, heute die einzig bekannte, besteht darin, daß die nichtthermische galaktische Radiostrahlung eine Bremsstrahlung relativistischer (kosmischer) Elektronen in den interstellaren Magnetfeldern ist (17 bis 20).

Im Magnetfeld rotiert ein Elektron (d. h. bewegt sich auf einer Spirallinie) mit einer Winkelgeschwindigkeit

$$\omega_H = \frac{eH}{mc} \cdot \frac{mc^2}{E}, \quad (3)$$

wobei  $E$  die Gesamtenergie und  $H$  ebenso wie überall weiter unten die zur Geschwindigkeit senkrechte Komponente des Magnetfeldes ist. Im nicht-relativistischen Fall ist  $\omega_H = eH/mc$ , und die Abstrahlung des Elektrons hat Dipolcharakter, wobei die Frequenz  $\omega_H$  ist; bei  $E/mc^2 \gg 1$  jedoch muß die Strahlung von ganz anderem Charakter sein, wie schon aus der bekannten Tatsache hervorgeht, daß ein relativistisches Teilchen elektromagnetische

Wellen praktisch nur unter dem Winkel  $\Theta \sim \frac{mc^2}{E}$  gegen die Richtung der Geschwindigkeit abstrahlt. Infolgedessen strahlt ein relativistisches Elektron, das sich etwa auf einer Kreisbahn bewegt, nur in Richtungen, die nahezu in der Bahnebene liegen, und zwar jeweils in tangentialer Richtung. Ein Beobachter in der Bahnebene stellt also einzelne Strahlungsschübe fest, die mit einer Frequenz  $\nu_H = \omega_H/2\pi$  aufeinanderfolgen und eine Zeit  $\Delta t \sim R\Theta/c \sim \sim mc^2/E \cdot \omega_H \sim mc/eH$  andauern, wobei  $R \approx c/\omega_H$  der Bahnradius und  $\Theta \sim mc^2/E$  der Winkel ist, innerhalb dessen sich die Strahlung konzentriert.

Eine strenge Analyse der Emission relativistischer Teilchen, die sich in einem konstanten homogenen Magnetfeld bewegen, führte SCHOTT (21) vor mehr als 40 Jahren durch. In der Folgezeit wurden diese Ergebnisse von mehreren Forschern von Neuem gewonnen, zum Teil einer weiteren Dis-

<sup>1)</sup> Es genügt zu sagen, daß die hypothetischen Radiosterne eine Radiostrahlung mit einer effektiven Temperatur bis zu  $10^{18}$  Grad liefern müßten, wobei sie gleichzeitig zu den zahlreichen roten oder sogar ultraroten Zwergen gehören müßten.

kussion unterworfen und gedeutet (22 bis 28). Unten werden wir uns wie in (18 bis 20) auf die Arbeit von W. W. WLADIMIRSKI stützen (25)<sup>1</sup>). Die Energie, die ein Elektron in einer Sekunde im Frequenzintervall  $d\nu$  ausstrahlt, ist  $P(\nu) d\nu$ , wobei

$$\left. \begin{aligned} P(\nu, E) &\equiv P(\nu) = 2\pi P(\omega) = 16 \frac{e^3 H}{mc^2} p\left(\frac{\omega}{\omega_m}\right) = \\ &= 16 \left(\frac{e^2}{c}\right) \omega_H \left(\frac{\omega}{2\omega_H}\right)^{1/2} Y(u), \\ \omega_H &= \frac{eH}{mc} \frac{mc^2}{E}, \quad \omega_m = \frac{eH}{mc} \left(\frac{E}{mc^2}\right)^2, \quad u = \left(\frac{\omega}{2\omega_m}\right)^{1/2} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

ist. Hierbei ist  $H$  die zur Geschwindigkeit senkrechte Komponente des Magnetfeldes; es wird (wie auch überall im folgenden) angenommen, daß  $E/mc^2 \gg 1$ ,

ist; schließlich sind  $p(\omega/\omega_m)$  und  $Y(u) = \frac{p(2u^{1/2})}{u^{1/2}}$  Funktionen, die in den Grenzfällen folgende Formen haben

$$\left. \begin{aligned} \frac{\omega}{\omega_m} \ll 1: \quad p\left(\frac{\omega}{\omega_m}\right) &= 0,256 \left(\frac{\omega}{\omega_m}\right)^{1/2}, \quad Y(u) = 0,256, \\ \frac{\omega}{\omega_m} \gg 1: \quad p\left(\frac{\omega}{\omega_m}\right) &= \frac{1}{16} \left(\pi \frac{\omega}{\omega_m}\right)^{1/2} e^{-\frac{2\omega}{3\omega_m}}, \\ Y(u) &= \frac{(2\pi)^{1/2}}{16} u^{1/4} e^{-\frac{4}{3}u^{3/2}}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Die Werte der Funktionen  $Y(u)$  und  $uY(u)$ , die wir im folgenden brauchen werden, sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle I.

$u$	$Y(u)$	$uY(u)$	$u$	$Y(u)$	$uY(u)$
0	0,256	0	1,8	0,0085	0,0154
0,2	0,204	0,041	2,0	0,0050	0,01
0,4	0,156	0,062	2,2	0,0028	—
0,6	0,115	0,069	2,4	0,0015	—
0,8	0,081	0,065	2,6	0,00083	—
1,0	0,055	0,055	2,8	0,00044	—
1,2	0,036	0,0425	3,0	0,00023	0,0007
1,4	0,023	0,0325	3,5	0,00004	—
1,6	0,014	0,023	4,0	0,000006	—

<sup>1</sup>) In den uns interessierenden Fällen ist anerkanntermaßen die Bedingung  $\hbar\omega \ll E$  erfüllt, wobei  $\omega$  die Kreisfrequenz der Ausstrahlung,  $\hbar = 1,05 \cdot 10^{27}$  die PLANCKSche Konstante und  $E$  die Energie des Teilchen ist. Unter dieser Bedingung kann man die Emission klassisch behandeln (25, 28), was wir auch tun. Die in der Literatur anzutreffende Behauptung (28a), daß Quanteneffekte bei Nichterfülltheit wesentlich schwächerer Bedingungen als der erwähnten merklich sein sollen, ist falsch.

Bei  $\omega \approx 0,5 \omega_m$  hat die Funktion  $p(\omega/\omega_m)$  ein Maximum, und zwar den Wert 0,10. Im Maximum ist also

$$P_{\max} = 1,6 \frac{e^3 H}{m c^2} = 2,15 \cdot 10^{-22} H \frac{\text{erg}}{\text{sec} \cdot \text{Hz}}, \quad (6_1)$$

$$r_{\max} = 0,5 \frac{\omega_m}{2\pi} = 1,4 \cdot 10^6 H \left( \frac{E}{m c^2} \right)^2 \text{ Hz}. \quad (6_2)$$

Wir wenden nun die angegebenen Formeln auf das uns interessierende Problem an (siehe 18 bis 20).

Die Intensität der auf der Erde beobachtbaren Radiostrahlung<sup>1)</sup> ist:

$$I_\nu = \frac{1}{4\pi} \int P(\nu, E) N_e(E, r) dE dr, \quad (7)$$

hierbei ist  $N_e(E, r)$  das differentielle Energiespektrum der Elektronen im Punkt  $r$ ; die Integration erfolgt längs des Sehstrahls, und es wird angenommen, daß infolge des statistischen Charakters des Feldes  $\mathfrak{E}$  längs des Sehstrahls die Emission im Mittel als isotrop angenommen werden kann (hieraus resultiert der Faktor  $1/4\pi$  in (7)); die gemachte Voraussetzung hat zur Folge, daß die gewonnenen Formeln im allgemeinen nur bis auf einen Faktor von der Größenordnung 1 richtig sind).

Außerdem ist in (7) die Absorption der Strahlung im interstellaren Medium nicht berücksichtigt; jedoch wird dieser Umstand implizit bei der Auswertung der experimentellen Daten beachtet. Man muß auch darauf hinweisen, daß wir die Strahlung als im Vakuum entstehend ansehen, das heißt den Brechungsindex des Mediums, in dem sich das relativistische Elektron bewegt, gleich Eins setzen. Dies ist nur dann richtig, wenn  $|1 - n(\nu)| \ll \left( \frac{m c^2}{E} \right)^2$

ist, wobei  $n(\nu)$  der Brechungsindex für die betrachtete emittierte Frequenz  $\nu$  ist [siehe (24, 49<sup>2)</sup>]. In den uns interessierenden Fällen (interstellares Gas

<sup>1)</sup> Wir erinnern daran, daß definitionsgemäß die Intensität  $I_\nu$  der Emissionsstrom, bezogen auf die Einheit des Raumwinkels und des Spektralintervalls, durch eine Einheitsfläche ist, die senkrecht auf der Beobachtungsrichtung (der Ausbreitungsrichtung der Strahlung) steht. Der Emissionsstrom von irgendeiner Quelle (beispielsweise einer diskreten Radiostrahlungsquelle) beträgt  $F_\nu = \int I_\nu d\Omega$ , wobei  $\Omega$  der Raumwinkel ist, in dem die betrachtete Quelle erscheint.

<sup>2)</sup> Die im Text angegebene Ungleichung erhält und versteht man besonders leicht, wenn man daran denkt, daß in den Formeln, die die Emission eines relativistischen Teilchens im Vakuum kennzeichnen, im Nenner ein Faktor der Form  $(1 - \beta \cos \theta)$  steht, wobei  $\beta = v/c$  und  $\theta$  der Winkel zwischen der Geschwindigkeit und der Beobachtungsrichtung ist. Beispielsweise ist die Frequenz, die ein bewegter Oszillator ausstrahlt,  $\nu(\theta) = \frac{\nu_0 \sqrt{1 - \beta^2}}{1 - \beta \cos \theta}$ , wobei  $\nu_0$  die Eigenfrequenz des Oszillators ist. Erfolgt die Ausstrahlung nicht im Vakuum, sondern in einem Medium, so hat man in dem Ausdruck  $1 - \beta \cos \theta$  die Größe  $\beta$  durch  $\beta n = v n/c$  zu ersetzen (diese Ersetzung ist verständlich, da die Phasengeschwindigkeit des Lichts im Medium  $c/n$  beträgt), und die Formel für den Doppler-Effekt nimmt die Form an:  $\nu(\theta) = \frac{\nu_0 \sqrt{1 - \beta^2}}{|1 - \beta n \cos \theta|}$  [näheres siehe (28b)]. Hieraus folgt,



einer verdünnten Sternhülle) kann man annehmen, daß der Brechungsindex des Mediums gleich dem Brechungsindex eines Elektronen-Ionen-Plasmas in Abwesenheit eines äußeren Feldes ist, d. h., daß  $n^2 = 1 - \frac{e^2 N_0}{\pi m \nu^2}$  ist, wobei  $N_0$  die Konzentration freier Elektronen im Medium ist. Gewöhnlich ist  $|1 - n| \ll 1$  und infolgedessen  $1 - n = \frac{e^2 N_0}{2 \pi m \nu^2}$ . Setzen wir nun  $\nu \sim \nu_{\max}$ , so sehen wir, daß die oben angegebenen Formeln für die Strahlungsintensität, in denen wir  $n = 1$  gesetzt hatten, gültig bleiben, sofern  $\left(\frac{E}{m c^2}\right)^2 \gg \frac{10^5 N_0}{H^2}$  ist. Im interstellaren Medium bei  $H \sim 10^5$  und  $N_0 \sim 1$  nimmt diese Ungleichung die Form  $\left(\frac{E}{m c^2}\right)^2 \ll 10^5$  an, und ist sogar für Wellen mit einer Wellenlänge von etwa 30 Meter erfüllt (besonders wesentlich ist die Ausstrahlung von Elektronen, für die  $\nu_{\max} \sim \nu = c/\lambda \sim 10^7$  und folglich  $\left(\frac{E}{m c^2}\right)^2 = \nu_{\max}^2 / 1,4 \cdot 10^6 H \sim 10^6$  ist). Entsprechende Abschätzungen zeigen, daß man praktisch in allen uns interessierenden Fällen  $n = 1$  setzen kann, daß aber für hinreichend lange Wellen und große Werte des Parameters  $N_0/H^2$  eine Berücksichtigung der Tatsache, daß  $n \neq 1$  ist, zu einer starken Abnahme der Strahlungsintensität führt.

Wenn wir uns für die Emission einer bestimmten Frequenz interessieren, so können wir die mindestens notwendige Elektronenzahl bestimmen, wenn wir annehmen, daß alle Elektronen eine Energie  $E$  haben, welche mit der Frequenz  $\nu = \nu_{\max}$  durch die zweite der Beziehungen (6) zusammenhängt. In diesem Fall tritt maximale Emission auf und es ist

$$I_{\max} = \frac{P(\nu_{\max})}{4\pi} N_e R = 1,7 \cdot 10^{-23} H N_e R \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Hz} \cdot \text{ster}}, \quad (8)$$

dabei ist  $N_e$  die mittlere Elektronenkonzentration längs des Sehstrahls [im betrachteten Fall ist offenbar  $N_e(E') = N_e \delta(E - E')$ , wobei  $E$  mit  $\nu$  durch die Beziehung (6<sub>2</sub>) verknüpft ist].  $R$  ist die Abmessung des emittierenden Gebiets in der betreffenden Richtung.

Im Fall der Wärmestrahlung mit einer effektiven Temperatur  $T_{\text{eff}}$  ist

$$I_\nu = \frac{2 k T_{\text{eff}}}{\lambda^2} = \frac{2,76 \cdot 10^{-16} T_{\text{eff}}}{\lambda^2} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Hz} \cdot \text{ster}}. \quad (9)$$

daß bei  $n > 1$  die Strahlung im ultrarelativistischen Fall ( $\beta > 1$ ), schon bei  $\beta < 1$ , manchmal sogar schon bei  $\beta \ll 1$  der Strahlung im Vakuum ähnlich sein kann (siehe 24). Ist dagegen  $n < 1$ , wie stets im Plasma ohne Feld oder bei hinreichend schwachem Magnetfeld, so geht  $1 - \beta n \cos \theta$  selbst bei  $\beta \rightarrow 1$  nicht gegen Null, und infolgedessen kann die Strahlung (falls nur die Größe  $1 - n$  nicht allzu klein ist) nicht die Eigenschaften haben, die für den relativistischen Fall typisch sind. Den Einfluß von  $n$  kann man offenbar vernachlässigen, wenn  $|(1 - \beta n) - (1 - \beta)| \ll 1 - \beta$  ist, d. h. unter der Bedingung  $|1 - n| \ll \frac{1 - \beta}{\beta} \sim \left(\frac{m c^2}{E}\right)^2$  (beim Übergang zu diesem letzten Ausdruck wurde angenommen, daß  $1 - \beta \ll 1$  ist).



Experimentell findet man bei  $\lambda = c/\nu \approx 10^3 = 10$  Meter einen Wert  $T_{\text{eff}} \sim 10^5$ , woraus folgt  $HN_e R \sim 10^6$  und bei  $R \sim 10^{23}$  (Durchmesser der Galaxis)

$$HN_e \sim 10^{-17}. \quad (10)$$

Nach Angaben, von denen später die Rede sein wird, ist  $H \leq 10^{-5}$  und somit  $N \geq 10^{-12} \text{ cm}^{-3}$ . Der gewonnene Wert ist um zwei Größenordnungen kleiner als die Anzahl der kosmischen Protonen, die in Erdnähe beobachtet werden, und widerspricht nicht den Angaben über die Konzentration der in Erdnähe beobachteten kosmischen Elektronen. In der Tat ist bei  $\nu \sim 3 \cdot 10^7$  ( $\lambda \sim 10 \text{ m}$ ) und  $H \sim 10^{-5}$  nach (6<sub>2</sub>)  $E \sim 10^8 \text{ eV}$ , und in Erdnähe  $N_e$  ( $E > 10^9$ )  $< 5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^{-3}$ , während über die kosmischen Elektronen mit  $E < 10^9 \text{ eV}$  überhaupt nichts bekannt ist [die Elektronen mit  $E < 10^9 \text{ eV}$  werden durch das Magnetfeld der Sonne oder des Sonnensystems „abgeschnitten“; siehe (21) und eingehender im Artikel von W. L. GINSBURG, G. G. HETMANZEW und M. I. FRADKIN in (1)].

Besteht also in der Galaxis ein Magnetfeld von  $H \sim 10^{-6}$  bis  $10^{-5}$  Oersted, so ist die Hypothese des Zusammenhanges der kosmischen Radiostrahlung mit der Bremsstrahlung der kosmischen Elektronen im Magnetfeld sehr plausibel und verdient eine sorgfältige Prüfung. Es ist also notwendig, sich kurz mit der Größe des interstellaren Magnetfeldes zu beschäftigen.

In dieser Beziehung gibt es folgende Hinweise (eingehender siehe 1, 6, 29, 30):

1. Die Isotropie der kosmischen Strahlung und die Notwendigkeit ihrer Aufrechterhaltung in der Galaxis (siehe § 3) zwingt zu der Annahme, daß im interstellaren Raum ein Magnetfeld von  $H > 10^{-8}$  Oersted vorhanden ist. In der Tat beträgt der Krümmungsradius eines relativistischen einfach geladenen Teilchens mit einer Energie  $E$  im Feld  $H$

$$r = \frac{E}{300 H}. \quad (11)$$

(Energie in eV gemessen). Hieraus folgt bei  $E \sim 10^{17} \text{ eV}$  (einer Energie, die nahezu gleich der maximal beobachteten ist)  $r \sim R \sim 3 \cdot 10^{22} \text{ cm}$  ( $\approx 10000 \text{ Parsec}^1$ ) bei  $H \sim 10^{-8}$  Oersted. Praktisch muß man die Gültigkeit der Ungleichung  $r \ll R$  verlangen, anderseits ist aber die Isotropie mit einem hohen Genauigkeitsgrade nur für die Teilchen mit  $E \lesssim 10^{14} \text{ eV}$  nachgewiesen (31). Die vorliegende Abschätzung des Feldes  $H$  ist also ziemlich grob;

<sup>1</sup>) Nach den sehr überzeugenden Überlegungen von S. W. PIKELNER (30) bildet das galaktische verdünnte interstellare Gas (Konzentration  $n \lesssim 0,1$ ) ein „sphärisches Untersystem“ mit einem Durchmesser von etwa 10000 Parsec (wahrscheinlich ist das System nahezu ellipsoidisch mit einer kleinen Achse, die nahezu  $10^4$  Parsec oder etwas weniger beträgt, und einer großen Achse von ungefähr  $3 \cdot 10^4$  Parsec). Das Magnetfeld und die kosmische Strahlung bilden ein Untersystem, daß dem Untersystem des verdünnten Gases ähnelt. Wir erinnern daran, daß ein großer Teil der „Sternbevölkerung“ und der Wolke des interstellaren Gases ( $n \sim 10$ ) ein ebenes Untersystem mit einer Dicke von etwa  $10^2$  Parsec und einem Durchmesser von etwa  $3 \cdot 10^4$  Parsec  $\approx 10^{23} \text{ cm}$  bildet (dies ist auch der Durchmesser der Galaxis).

auf jeden Fall gewährleistet ein Feld von etwa  $10^{-6}$  Oersted die Isotropie bei einer sehr langsamen Abwanderung von Teilchen aus der Galaxis.

2. Die im Experiment beobachtete Polarisation des Sternenlichts versucht man durch den Einfluß des kosmischen Staubes zu erklären, der in einem Magnetfeld von der Größenordnung  $10^{-5}$  ausgerichtet wird [allerdings kann weder die experimentelle noch die theoretische Seite des Problems der Polarisation des Sternenlichts diese Schlußfolgerung endgültig stützen, siehe (29)].

3. Zugunsten der Existenz interstellarer Magnetfelder sprechen allgemeine magnetohydrodynamische Überlegungen. Das interstellare Gas bildet einen ausgezeichneten Leiter (in den meisten Fällen kann man seine Leitfähigkeit als unendlich ansehen); andererseits befindet sich dieses Gas in turbulenter Bewegung, die im Fall eines leitenden Mediums nach bekannten Überlegungen mit Strömen und Magnetfeldern verbunden ist. Im stationären Zustand kann man annehmen, daß magnetische und kinetische Energie des Gases gleich sind

$$\frac{H^2}{8\pi} = \frac{\rho v^2}{2} \quad (12)$$

( $\rho$  Dichte und  $v$  Geschwindigkeit des Gases).

Die Frage, ob im interstellaren Raum diese Gleichheit gilt, ist noch nicht endgültig gelöst; dieses Problem ist äußerst wichtig und interessant. Jedenfalls kann man aus (12) das Feld  $H$  abschätzen; man erhält dabei offenbar eine obere Grenze. Unter Benutzung der bekannten Werte von  $\rho$  und  $v$  für die Wolken des interstellaren Gases ( $v \approx 6 \cdot 10^5$  cm/sec,  $\rho \approx 2 \cdot 10^{-23}$  g/cm<sup>3</sup>) erhalten wir  $H \sim 10^{-5}$ . In dem verdünnten interstellaren Gas zwischen den Wolken und außerhalb der Ebene der Galaxis ist  $v \sim 5 \cdot 10^6$ ,  $\rho \sim 10^{-25}$  und somit ebenfalls  $H \sim 10^{-5}$  (siehe 30).

Die Energiedichte des Feldes bei  $H = 3 \cdot 10^{-6}$  bis  $10^{-5}$  beträgt  $H^2/8\pi \approx 0,3$  bis  $3$  eV/cm<sup>3</sup>, d. h. sie ist von der gleichen Größe wie die Energiedichte der kosmischen Strahlung (vergleiche Einleitung).

Wie wir sehen, widerspricht der Wert für das Feld  $H$ , der oben zur Deutung der radioastronomischen Daten angenommen wurde, den angegebenen Abschätzungen nicht. Die Existenz der nichtthermischen Radiostrahlung muß also nach unserer Meinung ebenfalls als einer der überzeugendsten Hinweise auf das Vorhandensein eines interstellaren Magnetfeldes angesehen werden.

Die Überzeugungskraft dieses Arguments wird besonders deutlich im Lichte der ganzen folgenden Darlegung, wobei unter diesem Gesichtspunkt wesentlich ist, daß heute noch keine Möglichkeit abzusehen ist, die nichtthermische kosmische Radiostrahlung auf andere Weise zu erklären<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Man kann leicht zeigen, daß die Bremsstrahlung von Elektronen und Protonen bei ihren Stößen mit den Teilchen des interstellaren Gases und einer Reihe anderer denkbaren Vorgänge unter vernünftigen Voraussetzungen nicht imstande sind, eine beobachtbare Radiostrahlung zu erzeugen. In (32) wird diese Strahlung ebenfalls auf eine Bremsstrahlung in Magnetfeldern zurückgeführt, jedoch soll sie nicht von den Elektronen, sondern von den Protonen herrühren. Unter dieser Voraussetzung bleiben alle Annahmen über die Magnet-

Wir gehen nun zu einer detaillierteren Deutung der Daten über die nichtthermische galaktische Radiostrahlung über. Diese Daten kann man zusammenfassen, indem man sagt, daß im Wellenlängengebiet zwischen 1,5 und 16,3 Meter

$$I_\nu = a \frac{c}{\nu} = a \lambda, \quad a \approx 5 \cdot 10^{-21} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3 \cdot \text{sec} \cdot \text{Hz} \cdot \text{ster}}, \quad (13)$$

ist, wobei die Genauigkeit von  $a$  wahrscheinlich nicht größer ist als 50% [der angegebene Wert bezieht sich auf die Richtung zum galaktischen Pol; näheres siehe (2)].

Den Ausdruck (13) hat man mit (7) zu vergleichen. Man muß dazu noch die Form des Spektrums vorgeben. Wir nehmen an, daß das Spektrum der kosmischen Elektronen ebenso wie das Spektrum der übrigen kosmischen Teilchen den Charakter eines Potenzgesetzes hat:

$$N_e(E) = \frac{K}{E^\gamma}. \quad (14)$$

Berücksichtigen wir (4) und (14) und nehmen wir an, daß die Dichte  $N_e(E)$  längs des Sehstrahls auf der Strecke  $R$  nicht von den Koordinaten abhängt, so erhalten wir aus (7):

$$I_\nu = \frac{R}{4\pi} \int_0^\infty P(\nu, E) N_e(E) dE = \frac{3}{\pi} (2\pi)^{\frac{1-\gamma}{2}} \frac{e^3 H}{m c^2} \left[ \frac{2 e H}{m^3 c^5} \right]^{\frac{\gamma-1}{2}} U(\gamma) K R \nu^{\frac{1-\gamma}{2}} \approx$$

$$\approx 1,3 \cdot 10^{-22} (2,8 \cdot 10^8)^{\frac{\gamma-1}{2}} \cdot U(\gamma) K H^{\frac{\gamma+1}{2}} R \lambda^{\frac{\gamma-1}{2}} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Hz} \cdot \text{ster}}, \quad (15)$$

mit

$$U(\gamma) = \int_0^\infty Y(u) u^{\frac{3\gamma-5}{4}} du;$$

bei  $\gamma = 1; 5/3; 2/3$  und 7 sind die Werte der Funktion  $U(\gamma)$  folgende: 0,37; 0,163; 0,125;  $\pi/36 = 0,087$  bzw.  $7\pi/144 = 0,153$ .

Experimentell stellt man eine Proportionalität der Gesamtintensität der nichtthermischen galaktischen Radiostrahlung  $I_\nu$  mit der Wellenlänge  $\lambda$  fest [siehe (13)], und folglich wird nach (13) bis (15)  $\gamma = 3$  und

$$I_\nu \approx 3,1 \cdot 10^{-15} K H^2 R \lambda \approx 5 \cdot 10^{-21} \lambda, \quad (16)$$

felder in Kraft. Indessen scheint uns, wie schon in (18) angedeutet, diese Erklärung äußerst unwahrscheinlich zu sein. Das Proton strahlt dann ebenso wie ein Elektron, wenn seine Energie  $E_p = (M/m)^2 E = 3,4 \cdot 10^6 E$  ist, wobei  $E$  die Energie des Elektrons und  $M$  die Protonenmasse ist. Zur Erklärung der beobachteten Strahlung muß man also annehmen, daß die Konzentration der Protonen mit  $E_p \geq 10^{14}$  um einige Größenordnungen höher sein soll als die in Erdnähe beobachtete kosmische Strahlung. Wir werden auf die Schwierigkeiten, mit denen diese Annahme verbunden ist, nicht näher eingehen, denn die Vorzüge der Elektronen gegenüber den Protonen scheinen uns im gegebenen Fall offensichtlich zu sein.



also  $KH^2R \approx 1,6 \cdot 10^6$ ). Nimmt man als größte vernünftige Werte  $R \sim 5 \cdot 10^{22}$  cm und  $H \sim 10^{-5}$  an, so erhält man als kleinstmöglichen Wert  $K_{\min} \sim 3 \cdot 10^{-19} \approx 10^5$  (eV)<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>. Um einen gewissen Spielraum zu behalten, setzen wir  $K = 10^6$  (eV)<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> und gelangen dadurch zu dem Spektrum

$$\left. \begin{aligned} N_e(E) &\approx \frac{10^6}{E^3} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}, \\ N_e(E > E_0) &= \int_{E_0}^{\infty} N_e(E) dE \approx \frac{10^6}{2E_0^2} \text{ cm}^{-2}. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Hieraus folgt  $N_e(E > 10^9) = 5 \cdot 10^{-13}$ , was den Daten über die kosmischen Elektronen in Erdnähe nicht widerspricht (siehe auch weiter unten). Dagegen beträgt die Konzentration  $N_e(E > 10^8 \text{ eV}) = 5 \cdot 10^{-11}$ , ist also größenordnungsgemäß gleich der Konzentration der kosmischen Primärteilchen (vorwiegend Protonen mit  $E_{\text{kin}} > 5,6 \cdot 10^8$  eV an der Erde).

Bei  $\gamma = 3$  machen Elektronen mit einer Energie, die dem Wert

$$u = \left( \frac{\omega}{2\omega_m} \right)^{1/2} = \left( \frac{\nu}{\frac{eH}{\pi mc} \left( \frac{E}{mc^2} \right)^2} \right)^{1/2} \approx 0,6 \text{ [siehe (4) und Tabelle 1]}$$

entspricht, in der Strahlung mit der Frequenz  $\nu$  den Hauptanteil aus.

Die Emission der Teilchen mit  $u > 2$  und  $u < 0,1$  ist schon völlig unwesentlich. Hieraus folgt z. B., daß bei  $H \sim 10^{-5}$  die Emission mit einer Wellenlänge  $\lambda = 16,3$  Meter in der Hauptsache durch Elektronen mit einer Energie von etwa  $5 \cdot 10^8$  eV bestimmt wird, während der Beitrag der Teilchen mit  $E \leq 2 \cdot 10^8$  eV und  $E \geq 2 \cdot 10^9$  eV schon unwesentlich ist. Bei einer Wellenlänge von 1,5 Meter liefern die Elektronen mit  $E \approx 2 \cdot 10^9$  eV den wesentlichsten Beitrag. Das Spektrum (17) bezieht sich also auf das Gebiet  $2 \cdot 10^8 \leq E \leq 5 \cdot 10^9$  eV, wobei die obere Grenze nicht genau ist. Bei einer Wellenlänge von 1,5 Meter ist die thermische galaktische Strahlung schon sehr wesentlich; es gibt auch Hinweise darauf, daß bei Wellenlängen unterhalb 1,5 Meter die Intensität der nichtthermischen Strahlung mit abnehmender Wellenlänge schneller als  $\lambda$  fällt. Deshalb ist bei  $E \geq 10^9$  eV für Elektronen in Richtung auf den Pol der Galaxis offenbar  $\gamma > 3$  [siehe (19) und weiter unten]. In diesem Zusammenhang erscheint der Wert  $N_e(E > 10^9 \text{ eV}) = 5 \cdot 10^{-13}$  zu hoch, was unter dem Gesichtspunkt der Werte für die Elektronen in Erdnähe günstig ist.

Eine weitere experimentelle Untersuchung der Intensität und des Spektrums der allgemeinen galaktischen Radiostrahlung in verschiedenen Richtungen wird eine wesentliche Verfeinerung und eine eingehendere Behandlung des

<sup>1)</sup> Im betrachteten Fall (bei  $\gamma = 3$ ) liefert eine sorgfältige Mittelung über den Winkel zwischen der Beobachtungsrichtung und der Richtung des im Mittel isotropen Magnetfeldes  $H_0$  in der Formel (16) nur den abgeänderten Wert  $H^2 = \frac{2}{3} H_0^2$ .



Problems der Daten über die kosmischen Elektronen in der Galaxis ermöglichen.

Die Radiostrahlung der meisten diskreten Quellen (Radionebel) läßt sich ebenfalls nicht auf eine thermische Strahlung reduzieren und muß als Bremsstrahlung im Magnetfeld erklärt werden. In Bezug auf die Radiostrahlung der anderen Galaxien, beispielsweise im Fall des großen Nebels M 31 in der Andromeda, berührt sich dieser Schluß besonders mit dem obigen. Beispielsweise wäre für Beobachter im Nebel M 31 unsere Galaxis ebenfalls im Radiogebiet merkbar, da die Abstrahlung der kosmischen Elektronen selbstverständlich auch aus der Galaxis austritt. Die Radionebel in der Galaxis selbst stellen in den wichtigsten Fällen Reste von Supernovaausbrüchen dar. Dies gilt für die diskrete Radiostrahlungsquelle im Stier ((Quelle Stier A oder Krebsnebel: Supernova aus dem Jahre 1054), für die intensivste der bekannten diskreten Quellen in der Cassiopeia (Cassiopeia A: Supernova aus dem Jahre 369) und für die Supernova aus dem Jahre 1572. Der Radiostrahlungsstrom von der Quelle in der Cassiopeia beträgt im Metergebiet  $F_\nu \approx 2 \cdot 10^{-19}$  erg/cm<sup>2</sup> sec Hz<sup>1)</sup>, für Stier A ist der Strom im Gebiet zwischen 7,5 Meter und 20 cm mit einer Genauigkeit von 25 % konstant und beträgt  $F_\nu = 2 \cdot 10^{-20}$ . Für die Supernova aus dem Jahre 1572 ist bei  $\lambda = 1,9$  Meter  $F_\nu = 1,7 \cdot 10^{-21}$ . Die letzte in unserer Galaxis ausgebrochene Supernova, die aus dem Jahre 1604, bildet anerkanntermaßen keine besonders intensive Quelle, kann aber etwa ebenso emittieren wie der Überrest der Supernova aus dem Jahre 1572 (das Radioteleskop mit hoher Empfindlichkeit, mit dessen Hilfe die Emission des Überrestes der Supernova aus dem Jahre 1572 beobachtet wurde, ließ sich nicht auf die Supernova aus dem Jahre 1604 richten, so daß das Problem ihrer Emission offen bleibt).

Sehen wir das Elektronenspektrum und die magnetische Feldstärke als über die ganze Quelle konstant an, so beträgt der Strom von dieser Quelle [siehe (7)]:

$$F_\nu = \int I_\nu d\Omega = \frac{V}{4\pi R^2} \int P(\nu, E) N_e(E) dE, \quad (18)$$

wobei  $V$  das Volumen der Quelle und  $R$  unser Abstand von ihr ist.

Unter den günstigsten Bedingungen (6) ist

$$F_\nu = 1,6 \frac{e^3 H}{m c^2} \frac{N_e V}{4\pi R^2} = 1,7 \cdot 10^{-23} H \frac{N_e V}{R^2} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Hz}}, \quad (19)$$

wobei  $N_e$  die Konzentration der Elektronen ist, von denen man annimmt, daß sie alle eine Energie besitzen, welche mit der Frequenz vermöge der Beziehung (6<sub>2</sub>) zusammenhängt. Für Stier A ist  $R \approx 1500$  Parsec  $\approx 5 \cdot 10^{21}$  cm, der Radius des Nebels beträgt  $\rho \sim 1$  Parsec  $\sim 3 \cdot 10^{18}$  cm (Winkel-

<sup>1)</sup> Zum Vergleich sei gesagt, daß dieser Strom beispielsweise bei  $\lambda = 3$  Meter der Radiostrahlung der Sonne mit einer effektiven Temperatur  $T_{\text{eff}}$  von etwa  $10^6$  Grad entspricht, die häufig experimentell auch beobachtet wird. Im Metergebiet „leuchten“ am Himmel sozusagen „zwei Sonnen“ oder genauer sogar drei Sonnen, da die extragalaktische diskrete Quelle im Schwan ebenfalls nur etwa dreimal schwächer ist als die Quelle in der Cassiopeia.

größe etwa  $5'$ ) und  $V \approx \frac{4\pi}{3} \varrho^3 \sim 10^{56} \text{ cm}^3$ ; für Cassiopeia  $A$  ist  $R \sim 10^{22} \text{ cm}$ ,  $\varrho \sim 10^{19} \text{ cm}$ ,  $V \sim 10^{57} \text{ cm}^3$ . Das Feld  $H$  in den Supernovahüllen ist, wie aus Abschätzungen hervorgeht, die sich auf die Beziehung (12) stützen, nicht größer als  $10^{-3}$  Oersted, aller Wahrscheinlichkeit nach jedoch schwächer. In den Arbeiten (18, 33, 34), deren Ergebnisse wir benutzen, wird dementsprechend  $H \sim 10^{-4}$  angenommen. Setzen wir in (19) alle angegebenen Werte ein, so erhalten wir für Stier  $A$   $N_e V \sim 10^{50}$  bzw. für Cassiopeia  $A$   $N_e V \sim 10^{52}$  oder  $N_e \sim 10^{-6} \text{ cm}^{-3}$  bzw.  $N_e \sim 10^{-5} \text{ cm}^{-3}$ . Diese Werte sind offenbar Mindestwerte.

Unter Benutzung der Formeln (15) und (18) kann man diese Ergebnisse verfeinern und das Elektronenspektrum in den Supernovahüllen bestimmen (34). Hierbei ergibt sich für Stier  $A$   $\gamma \approx 1$  und für Cassiopeia  $A$  nach weniger genauen Daten  $\gamma \approx 8/3$ . Dagegen ist für die stärksten extragalaktischen Quellen (Schwan  $A$ , Zentaur, Jungfrau) ebenso wie für unsere Galaxis als Ganzes  $\gamma \approx 3$ . Eine Abschätzung der Gesamtenergie und der Gesamtanzahl relativistischer Elektronen in Stier  $A$ , für den das Spektrum am besten bekannt ist, führt zu Werten von etwa  $10^{50} \text{ erg}$  und  $N_e (E > 2,5 \cdot 10^8 \text{ eV}) V \sim 10^{51}$ , was einer mittleren Energie von etwa  $10^{11} \text{ eV}$  pro Elektron entspricht.

Wir weisen darauf hin, daß I. M. GORDON (35) im Hinblick auf das kontinuierliche optische Spektrum der Sonnenprotuberanzen und später I. S. SCHKLOWSKI (36) im Hinblick auf die kontinuierliche optische Emission des Krebsnebels (Stier  $A$ ) annehmen, daß diese Emission ebenfalls eine Bremsstrahlung schneller Elektronen in Magnetfeldern ist. Für Stier  $A$  beträgt der kontinuierliche Emissionsstrom im optischen Gebiet (16)  $F_v = 1,5 \cdot 10^{-23}$ . Diese Emission ist gesichert, wenn sich in dieser Quelle das Elektronenspektrum mit  $\gamma \approx 1$  bis zu Energien von etwa  $5 \cdot 10^{11} \text{ eV}$  erstreckt.

Die Radiomethoden ermöglichen also die Entdeckung relativistischer Elektronen in verschiedenen Teilen des Weltalls. Insbesondere zeugen die erwähnten Daten über die Radiostrahlung der Supernovaüberreste davon, daß bei Supernovaausbrüchen sehr viele relativistische Teilchen entstehen. Die Bedeutung dieser Tatsache für die Theorie der kosmischen Strahlung läßt sich, wie zuerst I. S. SCHKLOWSKI (33) betonte, kaum überschätzen. Näheres hierüber wird in § 4b zu sagen sein.

## § 2: Bewegung geladener Teilchen im interstellaren Raum

Bei der Behandlung der Frage nach dem Ursprung der kosmischen Strahlung hat man zunächst die Art ihrer Bewegung im interstellaren Raum aufzuklären, wo die Teilchen sowohl Energie verlieren als auch unter bestimmten Bedingungen gewinnen können. Außerdem gilt die entsprechende Analyse, die wir jetzt beginnen, in bedeutendem Umfang auch für den Fall, daß sich die Teilchen in dichteren Gebieten des Weltalls bewegen (in Nebeln, in verdünnten Hüllen von Supernovae und Novae, in Atmosphären der Sterne und der Sonne).

Wir beginnen mit der Betrachtung der Energieverluste von Protonen und Kernen.

Den Wirkungsquerschnitt für einen Stoß zweier Kerne  $i$  und  $k$  mit den Atomgewichten  $A_i$  und  $A_k$  kann man folgendermaßen schreiben

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= \pi (r_i + r_k - 2 \Delta r)^2, & r_i &= 1,45 \cdot 10^{-13} A_i^{1/2}, \\ \Delta r &\approx 0,85 \cdot 10^{-13}, & r_k &= 1,45 \cdot 10^{-13} A_k^{1/2}. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Bei Stößen von Protonen mit Kernen von  $A \gtrsim 8$  kann man den Ausdruck (20) mit hinreichender Genauigkeit umwandeln in

$$\sigma = \pi r^2 = 6,6 \cdot 10^{-26} A^{1/2} \text{ cm}^2. \quad (21)$$

Für Stöße von Protonen mit Protonen ist nach (20)  $\sigma = 4 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$ ;

manchmal verwendet man in diesem Fall auch den Querschnitt  $\sigma = \pi \left( \frac{\hbar}{\mu c} \right)^2 = 6 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$  ( $\mu = 276 m$  ist die Masse des  $\mu$ -Mesons).

Man muß sich jedoch Gedanken darüber machen, welcher Querschnitt uns angeht. Für das folgende ist es vor allen Dingen wichtig, den Querschnitt zu kennen, der einem Verschwinden eines Teilchens der gegebenen Art entspricht.

Im Falle der Kerne entspricht der Querschnitt (20) eben dieser Bedingung (2), da bei Stößen, von denen hier die Rede ist, die Kerne zerstört werden (mit anderen Worten also Kernsterne entstehen).

Bei Stößen von Protonen mit Protonen besitzt eines der Protonen in einem Teil der Fälle auch nach dem Stoß eine hohe Energie, und der Querschnitt, der einem Verschwinden des schnellen Protons entspricht, ist wahrscheinlich bedeutend kleiner als der Querschnitt, der sich aus (20) ergibt. Leider gibt es keine experimentellen Daten in dieser Hinsicht, und wir nehmen ebenso wie in (14) an, daß der Querschnitt  $\sigma = 2,5 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$  beträgt. Die freien Weglängen von Protonen und Kernen in Wasserstoff sowie in einem Gemisch von 90%  $\text{H}_2 + 10\% \text{ He}$  sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II:

Kern	Querschnitt in Wasserstoff	Weglänge in Wasserstoff		freie Flug- dauer in Jahren bei einer Ge- schwindig- keit von $v = c$ ; $T = l/c$ (Wasser- stoff $n = 0,1$ )	Gemisch von Wasserstoff mit $n = 0,09$ und Helium mit $n = 0,01$ ; $T$ in Jahren	$\frac{T_{\text{Proton}}}{T_{\text{Kern}}}$
		$l = \frac{1,67 \cdot 10^{-24}}{\sigma}$ $\text{g/cm}^2$	$l = \frac{1}{\sigma n} \text{ cm}$ bei $n = 0,1$			
Proton . . .	$2,5 \cdot 10^{-26}$	67	$4 \cdot 10^{26}$	$4 \cdot 10^8$	$2,9 \cdot 10^8$	—
$\alpha$ -Teilchen . .	$1,3 \cdot 10^{-25}$	13	$7,7 \cdot 10^{25}$	$8 \cdot 10^7$	$7,4 \cdot 10^7$	4
$\text{O}_{16}^8$ . . . . .	$3,6 \cdot 10^{-25}$	4,6	$2,8 \cdot 10^{25}$	$3 \cdot 10^7$	$2,8 \cdot 10^7$	10
$\text{Fe}_{56}^{26}$ . . . . .	$9 \cdot 10^{-25}$	1,9	$1,1 \cdot 10^{25}$	$1,2 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^7$	25

Wie schon in § 1 erwähnt, ist in der Galaxis im Mittel  $n \lesssim 0,1$ , und die Genauigkeit der vorhandenen Daten ist nicht so groß, daß man zwischen den Werten in der vierten und fünften Spalte von Tabelle I entscheiden kann.

Unten werden wir als Lebensdauer der kosmischen Elektronen einen Wert  $T = 4 \cdot 10^8$  Jahre annehmen und den Wert aus der 5. Spalte zur Bestimmung des Verhältnisses  $\frac{T_{\text{Proton}}}{T_{\text{Kern}}}$  benutzen, wie er in der letzten Spalte der Tabelle angegeben ist.

Die Ionisationsverluste von Protonen und Kernen mit einer Ladung  $Z$  im atomaren Wasserstoff betragen (unter der Annahme, daß  $E \ll \frac{M}{m} M c^2$  ist):

$$-\left(\frac{dE}{dt}\right)_i = \frac{4\pi n e^4 Z^2}{m v} \left\{ \ln \frac{2mv^2}{I} \left(\frac{E}{Mc^2}\right)^2 - \frac{v^2}{c^2} \right\} =$$

$$= 7,62 \cdot 10^{-9} n Z^2 \frac{c}{v} \left\{ 22,2 + 4 \ln \frac{E}{Mc^2} + 2 \ln \frac{v^2}{c^2} - 2 \frac{v^2}{c^2} \right\} \frac{\text{eV}}{\text{sec}}, \quad (22)$$

dabei ist  $M$  die Kernmasse (im Fall des Protons ist  $Z = 1$ ,  $M = 1837 m$ ),  $E$  ist die Gesamtenergie des Korns,  $I = 15 \text{ eV}$  die mittlere Anregungsenergie und  $n$  die Konzentration der Atomelektronen (im Falle des Wasserstoffs ist  $n$  natürlich gleichzeitig die Konzentration der Wasserstoffatome). Im nichtrelativistischen Fall ( $E_{\text{kin}} \approx M v^2/2 \ll M c^2$ ) ist

$$-\left(\frac{dE}{dt}\right)_i = 7,62 \cdot 10^{-9} n Z^2 \sqrt{\frac{2Mc^2}{E_{\text{kin}}}} \left\{ 11,8 + \ln \frac{E_{\text{kin}}}{Mc^2} \right\} \frac{\text{eV}}{\text{sec}}. \quad (23)$$

Im relativistischen Fall (für Protonen praktisch bei  $E > 2 - 3 \cdot 10^9 \text{ eV}$ ; gleichzeitig soll nach Voraussetzung sein  $E \ll \frac{M}{m} M c^2$ ) ist

$$-\left(\frac{dE}{dt}\right)_i = 7,62 \cdot 10^{-9} n Z^2 \left\{ 20,2 + 4 \ln \frac{E}{Mc^2} \right\} \frac{\text{eV}}{\text{sec}}. \quad (24)$$

Ist der Wasserstoff vollständig ionisiert, so hat man im nichtrelativistischen Fall in (22) zu setzen  $I = \hbar \omega_0 = \hbar \sqrt{\frac{4\pi e^2 n}{m}} = 1,2 \cdot 10^{12} \sqrt{n} \text{ eV}$ , so daß in (23) der Wert 11,8 durch den Wert  $42 - \frac{1}{2} \ln n$  ersetzt werden muß ( $n$  ist die Elektronenkonzentration). Im relativistischen Fall hat der Ausdruck für die Verluste in einem ionisierten Gas die Form

$$-\left(\frac{dE}{dt}\right)_i = \frac{2\pi e^4 n}{mc} Z^2 \left\{ \ln \frac{m^2 c^2 W}{4\pi e^2 n \hbar^2} + 1 \right\} =$$

$$= 7,62 \cdot 10^{-9} n Z^2 \left\{ \ln \frac{2W}{mc^2} - \ln n + 74,6 \right\} \frac{\text{eV}}{\text{sec}}, \quad (25)$$

wobei  $n$  die Elektronenkonzentration und  $W$  die Maximalenergie ist, die an ein Elektron abgegeben werden kann

$$\left[ W = E \text{ bei } E \gg \frac{M}{m} M c^2, \quad W = 2 m c^2 \left(\frac{E}{m c^2}\right)^2 \text{ bei } M c^2 \ll E \ll \frac{M}{m} M c^2 \right].$$



Weiter unten wird der Wasserstoff gewöhnlich als nichtionisiert angesehen, was den Verhältnissen in den meisten Gebieten der Galaxis entspricht. Im Fall eines ionisierten Gases können die Verluste bei der gleichen Konzentration  $n$  um einen Faktor 2 bis 4 größer sein als ohne Ionisation. Die Ionisationsverluste, die auf dem Vorhandensein des Heliums und der anderen Elemente im interstellaren Raum beruhen, werden wir im folgenden nicht berücksichtigen, da sie nicht mehr als 20 bis 25 % der Verluste im Wasserstoff ausmachen.

Protonen mit einer Energie  $E = 10^{10}$  eV verlieren nach (24) bei  $n = 0,1$  etwa  $2,3 \cdot 10^{-8}$  eV/sec oder während ihrer Lebensdauer von  $T = 4 \cdot 10^8$  Jahren  $= 1,25 \cdot 10^{16}$  sec etwa  $10^8$  eV, d. h. bedeutend weniger als ihre Anfangsenergie. Für Eisenkerne mit einer Energie von  $10^{10}$  eV pro Nukleon (d. h. einer Gesamtenergie von etwa  $5 \cdot 10^{11}$  eV) sind die Ionisationsverluste in der Zeit zwischen zwei Kernstößen ebenfalls klein. Aus den angegebenen Beispielen geht hervor, daß die Ionisationsverluste relativistischer Protonen und Kerne bei der Abschätzung ihrer Lebensdauer (d. h. ihrer Weglänge) zu vernachlässigen sind. Diese Tatsache ist aus der Physik der kosmischen Strahlung wohl bekannt, und wir gehen auf die Ionisationsverluste nur deshalb ein, weil ihre Berücksichtigung bei der Betrachtung der Bedingungen, die zur Teilchenbeschleunigung notwendig sind, wesentlich ist (siehe § 3).

Außer den im Fall der Protonen und Kerne betrachteten Verlusten braucht man keine weiteren zu berücksichtigen (wie etwa die Verluste, die beim Auftreffen der Teilchen auf Sterne entstehen, sowie einige andere verschwindend geringe).

Mit Rücksicht auf die Kerne muß man jedoch noch auf die Bedeutung des Problems ihrer Umwandlung ineinander hinweisen [siehe (2) Seite 232 u. (1)]. Das Vorhandensein solcher Umwandlungen ergibt sich schon aus der Existenz von Li-, Be- und B-Kernen in der Primärstrahlung, deren mittlerer Prozentgehalt im Weltall etwa um einen Faktor  $10^6$  geringer ist als in der kosmischen Strahlung (die Annahme, daß der Gehalt an Li, Be und B in einer Quelle kosmischer Strahlung um viele Größenordnungen höher ist als der mittlere, ist aus mehreren Gründen äußerst unwahrscheinlich). Zur Bildung der in der Primärstrahlung beobachteten Menge an Li, Be und B ist erforderlich, daß die Weglänge der Kerne C, N und O im interstellaren Wasserstoff im Mittel nicht kleiner ist als die freie Weglänge für die Kernstöße, d. h. nicht kleiner als etwa  $5 \text{ g/cm}^2$  (siehe Tabelle II). Die kosmische Strahlung, die in Erdnähe zu beobachten ist, hat also im Mittel nicht weniger als  $3 \cdot 10^7$  Jahre existiert; am wahrscheinlichsten ist, daß die kosmische Strahlung im Mittel gleichmäßig in der Galaxis entsteht und in ihr wandert; in diesem Fall wird das mittlere „Alter“ der Protonen und Kerne, die die Erde erreichen, einfach durch ihre „Lebensdauer“ bestimmt (siehe Tabelle II). Da Kerne wie etwa Fe um einen Faktor 25 kurzlebiger sind als Protonen, im kosmischen Teilchenstrom dagegen um den Faktor  $5 \cdot 10^3$  schwächer vertreten sind (1), müssen sie in der Quelle in einer um den Faktor 200 geringeren Menge erzeugt werden als die Protonen. Indessen ist der mittlere Gehalt der Eisenkerne im Weltall etwa  $4 \cdot 10^4$  mal geringer als der Protonengehalt. Außerdem kann infolge der Möglichkeit von Kernspaltungen ein bedeutender Teil der kosmischen Protonen (und  $\alpha$ -Teilchen) sekundären Ursprungs sein.

Hieraus folgt, daß in der Quelle aus irgend einem Grunde schnelle Kerne unverhältnismäßig viel leichter erzeugt werden als Protonen<sup>1)</sup>, und es ist nicht ausgeschlossen, daß ein beträchtlicher Teil der kosmischen Protonen und  $\alpha$ -Teilchen sekundären Ursprungs ist.

Wir gehen nun zur Betrachtung der Verluste über, welche die Elektronen erleiden.

Im nichtrelativistischen Fall werden die Ionisationsverluste der Elektronen mit hinreichender Genauigkeit durch Formel (23) mit  $Z = 1$  und  $M = m$  gegeben. Im relativistischen Fall betragen die Verluste der Elektronen im atomaren Wasserstoff

$$-\left(\frac{dE}{dt}\right)_i = \frac{2\pi e^4 n}{mc} \ln \frac{E^3}{2mc^2 I^2} =$$

$$= 7,62 \cdot 10^{-9} n \left\{ 20,1 + 3 \ln \frac{E}{mc^2} \right\} \frac{\text{eV}}{\text{sec}}. \quad (26)$$

Ist das Gas ionisiert, so gilt für die Elektronen die Formel (25) mit  $W = E/2$  und selbstverständlich mit  $Z = 1$ .

Die Strahlungsverluste der Elektronen im atomaren Wasserstoff, (d. h. die Verluste, die auf der Bremsstrahlung der Elektronen bei ihren Stößen mit Protonen beruhen) werden gegeben durch den Ausdruck

$$-\frac{1}{E} \left(\frac{dE}{dt}\right)_{\text{str}} = 8,0 \cdot 10^{-16} n \text{ sec}^{-1}. \quad (27)$$

Der angenommene Wert entspricht einer  $t$ -Einheit (Strahlungslänge), die im Wasserstoff  $62 \text{ g/cm}^2$  beträgt [siehe (50)]. Auf dieser Strecke verringert sich die Energie des Elektrons im Mittel um den Faktor  $e$ , wobei die emittierten Photonen eine Energie haben, die mit der Energie des Elektrons vergleichbar ist. Eine Strecke von  $64 \text{ g/cm}^2$  entspricht bei  $n = 0,1$  einer Zeit  $T$  von etwa  $4 \cdot 10^8$  Jahren; innerhalb der Genauigkeitsgrenzen ist diese Zeit gleich der Lebensdauer des Protons (siehe Tabelle II). Die bei der Bremsung der Elektronen entstehenden harten Photonen verlassen fast alle die Galaxis, denn die Gasdichte in der Galaxis beträgt im Ganzen etwa  $10^{-25} \cdot 10^{23} = 10^{-2} \text{ g/cm}^2$  Wasserstoff<sup>2)</sup>. Wenn man also das Problem des Photonengewichts in großen Gebieten des Universums nicht betrachtet (dieses interessante Problem wurde bisher noch nicht behandelt) und sich auf unsere Galaxis beschränkt, so kann man die emittierten Photonen vom Standpunkt der Teilchenbilanz aus völlig vernachlässigen.

Von gewisser Bedeutung sind auch die Verluste, die auf dem inversen COMPTONEffekt, der Streuung schneller Elektronen an thermischen Photonen, beruhen (38, 39); diese thermischen Photonen sind in der Galaxis in hin-

<sup>1)</sup> Das bedeutet natürlich nicht, daß absolut genommen unbedingt weniger Protonen erzeugt werden als Kerne. Sie können im Gegenteil mehrmals (etwa 10—20 mal) häufiger erzeugt werden als die Kerne.

<sup>2)</sup> Wir erinnern daran, daß die geladenen Teilchen oder wenigstens die meisten von ihnen infolge der „verzögernden“ Wirkung der statistischen Magnetfelder im interstellaren Raum die Galaxis nicht verlassen können.

reichender Anzahl vorhanden, da sie ja von den Sternen emittiert werden. Entspricht das Spektrum der Wärmestrahlung einer Temperatur von  $6000^\circ$ , so ist die mittlere Photonenenergie  $\varepsilon = 2,37 kT = 1,42 \text{ eV}$ . Die mittlere Strahlungsdichte in der Galaxis, d. h. in dem Gebiet, in dem kosmische Strahlung vorhanden ist, nehmen wir zu  $\bar{\varrho} = 0,03 \text{ eV/cm}^3$  an, woraus eine mittlere Photonenkonzentration von  $\bar{n} = \frac{\bar{\varrho}}{\varepsilon} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-3}$  folgt (in der Ebene der Galaxis sind die Größen  $\bar{\varrho}$  und  $\bar{n}$  wahrscheinlich um eine Größenordnung höher). In dem mit dem Elektron verbundenen Koordinatensystem ist die Energie des Photons  $\bar{\varepsilon}' = \frac{E}{mc} \varepsilon (1 + \beta \cos \alpha)$ , wobei  $\beta = v/c$  ist,  $\varepsilon$  die Energie des Photons im Bezugssystem der Erde ist (in diesem System ist die Elektronenenergie  $E$ , und der Winkel zwischen den Bewegungsrichtungen von Elektron und Photon  $\alpha + \pi$ ). Für eine isotrope Strahlung ist im Mittel  $\bar{\varepsilon}' = \frac{E}{mc^2} \varepsilon$ , wobei  $\bar{\varepsilon}' \ll mc^2$  ist unter der Bedingung

$$\frac{E}{mc^2} \frac{\bar{\varepsilon}}{\varepsilon} \ll 1. \quad (28)$$

Unter dieser Bedingung, die man praktisch als erfüllt ansehen kann, solange  $\frac{E}{mc^2} \frac{\bar{\varepsilon}}{\varepsilon} \lesssim 1/4$  ist, (d. h. bei  $\bar{\varepsilon} = 1,42 \text{ eV}$ , solange  $E \lesssim 5 \cdot 10^{10}$  ist), kann man den Querschnitt für die Streuung der Photonen an den Elektronen gleich dem THOMPSONSchen setzen, d. h. gleich

$$\sigma_0 = \frac{8\pi}{3} \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 = 6,6 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2. \quad (29)$$

Bei  $\bar{n} = 2 \cdot 10^{-2}$  erhalten wir hieraus eine freie Weglänge  $l = 1/\sigma \bar{n} \sim 10^{26} \text{ cm}$  und eine Zeit zwischen zwei Streuungen von  $T = l/c \sim 10^8$  Jahren. Die mittlere Energie, die das Photon bei der Streuung erhält, ist in dem betrachteten Fall bis auf einen Faktor von der Größenordnung Eins

$$\Delta E \approx \frac{E}{mc^2} \bar{\varepsilon}' = \left( \frac{E}{mc^2} \right)^2 \bar{\varepsilon} = 1,42 \left( \frac{E}{mc^2} \right)^2 \text{ eV}$$

und folglich

$$-\left( \frac{dE}{dt} \right)_k \approx \sigma_0 \bar{n} c \bar{\varepsilon} \left( \frac{E}{mc^2} \right)^2 \approx 5,6 \cdot 10^{-16} \left( \frac{E}{mc^2} \right)^2 \frac{\text{eV}}{\text{sec}}. \quad (30)$$

Aus einem Vergleich der Formel (27) mit  $n = 0,1$  und der Formel (30) ergibt sich, daß die Strahlungsverluste bis zu einer Energie  $E \sim 5 \cdot 10^{10} \text{ eV}$  größer sind als diejenigen infolge des inversen COMPTONEffekts, und daß beispielsweise bei  $E \sim 10^9 \text{ eV}$  die Verluste nach (30) um einen Faktor 40 kleiner sind als die Verluste nach (27). Ihren Charakter nach sind beide Arten von Verlusten verwandt: sie erfolgen in großen „Portionen“. Für Elektronen mit einer Energie von weniger als  $10^{10} \text{ eV}$ , die uns interessieren, können wir folglich die Verluste durch inversen COMPTON-Effekt in der Galaxis ver-



nachlässigen<sup>1)</sup> und werden das auch tun [derartige Verluste können im Gegensatz dazu in einigen Varianten der Theorie des solaren Ursprungs der kosmischen Strahlung von Bedeutung sein (39)].

Der letzte beachtenswerte Mechanismus des Energieverlusts der Elektronen ist der Energieverlust durch Bremsstrahlung in Magnetfeldern. In § 1 wurde eben diese Emission selbst betrachtet; hier interessieren uns nur die mit ihr verbundenen Energieverluste, die folgenden Wert haben [siehe z. B. (27)]:

$$-\left(\frac{dE}{dt}\right)_M = \frac{2c}{3} \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 H^2 \left(\frac{E}{mc^2}\right)^2 = 0,98 \cdot 10^{-3} H^2 \left(\frac{E}{mc^2}\right)^2 \frac{\text{eV}}{\text{sec}}, \quad (31)$$

dabei ist  $H$  die zur Geschwindigkeit senkrechte Feldkomponente, ferner ist angenommen  $E \gg mc^2$ .

Die Energieverluste der Elektronen sind in Tabelle III zusammengestellt. Im Hinblick auf die Strahlungsverluste muß man bedenken, daß die angegebenen Werte Mittelwerte darstellen und daß die Verluste in Wirklichkeit in großen Portionen erfolgen. Dagegen sind Ionisationsverluste und Verluste durch magnetische Bremsung kontinuierlich. In der Tabelle ist auch der unter gewissen Bedingungen mögliche Energiegewinn angedeutet, von dem in § 3 die Rede sein wird.

Aus der Tabelle III geht hervor, daß die Verluste durch magnetische Bremsung bei  $H = 3 \cdot 10^{-6}$  von einer Energie von etwa  $10^9$  eV an und bei  $H = 10^{-5}$  von einer Energie von etwa  $3 \cdot 10^8$  eV an größer sind als die Ionisationsverluste. In erster Näherung kann man sich also gewöhnlich auf die Berücksichtigung der Verluste durch magnetische Bremsung beschränken. Im allgemeinen Fall erhalten wir durch Integration der Gleichung (31)

$$\left. \begin{aligned} \frac{mc^2}{E} - \frac{mc^2}{E_0} &= \frac{2e^4 H^2}{3m^3 c^5} t, \\ \frac{E}{mc^2} &= \frac{1}{1,9 \cdot 10^{-9} H^2 t_{\text{sec}} + \frac{mc^2}{E_0}}, \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

wobei  $E$  die Energie im Zeitpunkt  $t$  und  $E_0$  die Energie im Zeitpunkt  $t = 0$  ist.

Wir nehmen an, daß die Elektronen mit einer Energie  $E_0$  stets mit der gleichen Wahrscheinlichkeit in ein interstellares Magnetfeld eintreten. Dann ist die Menge der Elektronen mit Energien zwischen  $E$  und  $E + dE$ , wobei  $E < E_0$  ist, proportional der Aufenthaltsdauer  $dt$  der Elektronen in diesem Intervall wobei  $dt$  mit Hilfe von (31) durch  $dE$  ausgedrückt ist und  $K_1$  und  $K$  Kon-

$$N_e(E) dE = K_1 dt = \frac{K dE}{E^2}, \quad (33)$$

<sup>1)</sup> Bei hohen Energien sind die mittleren Verluste durch inversen COMPTON-Effekt vergleichbar mit den Strahlungsverlusten nach (27) oder sogar größer, aber immer noch kleiner als die Verluste durch Abstrahlung in einem Magnetfeld von ungefähr  $10^{-6}$  bis  $10^{-5}$  Oersted.



stante sind<sup>1)</sup>. Die Elektronen, die im Magnetfeld gebremst werden, haben also unter den angedeuteten Bedingungen ein Potenzspektrum (14) mit  $\gamma = 2$ . Hat das Spektrum der eintretenden (injizierten) Elektronen die Form  $N_{e,i} = K_2/E$  [im vorigen Fall war  $N_{e,i} = \text{const} \cdot \delta(E - E_0)$ ], so hat das Spektrum  $N_e(E)$  im Magnetfeld die Form (19)

$$N_e(E) = \frac{K}{E^2} \int_E^{E_0} \frac{K_2 dx}{x^\alpha} = \frac{\text{const}}{E^2} \left\{ \frac{1}{E^{\alpha-1}} - \frac{1}{E_0^{\alpha-1}} \right\},$$

wobei  $\int \frac{K_2 dx}{x^\alpha}$  die Anzahl der injizierten Elektronen mit einer Energie größer als  $E$ , und  $E_0$  die Maximalenergie der injizierten Elektronen ist. Bei  $E \ll E_0$  und  $\alpha > 1$  ist

$$N_e(E) = \frac{\text{const}}{E^{\alpha+1}}. \quad (34)$$

Bei  $\alpha < 1$

$$N_e = \frac{\text{const}}{E^2}$$

und bei  $\alpha = 1$

$$N_e = \frac{\text{const}}{E^2} \ln \frac{E_0}{E}.$$

Tabelle III.

Energieverlust und -gewinn der Elektronen in eV/sec (alle Werte abgerundet).

Elektronen- energie in eV	Ionisierungs- verluste [Formel (26)]	Strahlungs- verluste [Formel (27)]	Verluste durch Abstrahlung im Magnetfeld [Formel (31)]		Energiegewinn [Formel (36)]	
	$n = 0,1$	$n = 0,1$	$H = 3 \cdot 10^{-6}$	$H = 10^{-6}$	$\alpha = 5 \cdot 10^{-17}$	$\alpha = 2 \cdot 10^{-13}$
$5 \cdot 10^7$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$10^{-10}$	$10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$10^{-6}$
$10^8$	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-6}$
$5 \cdot 10^8$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$10^{-8}$	$10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$10^{-4}$
$10^9$	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^9$	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$10^{-6}$	$10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$10^{-3}$
$10^{10}$	$3,9 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^{10}$	$4,3 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$10^{-2}$

<sup>1)</sup> Diese Herleitung der Formel (33) ist äquivalent ihrer Gewinnung aus der Erhaltung der Teilchenzahl im Energieraum (d. h. letzten Endes aus der kinetischen Gleichung). Wir

bezeichnen die gesamte Teilchenzahl  $\int_0^{E_0} N_e(E) dE$  mit  $N_0$ . Dann ist  $\frac{dN_0}{dt} = \frac{dN_0}{dE} \cdot \frac{dE}{dt} = K_1$ ,

wobei unter den angedeuteten Bedingungen  $K_1$  eine Konstante ist, und zwar gleich der Anzahl der Teilchen, die in der Zeiteinheit ins Feld eintreten. Da  $dN_0 = N_e(E) dE$  und andererseits  $dN_0 = K_1 dt$  ist, ergibt sich hieraus unmittelbar der Ausdruck (33).

Aus dem Ausdruck (34) kann man eine Folgerung ziehen (40), die uns äußerst wichtig scheint. In der Einleitung wurde gesagt, daß bei Energien  $E \leq 10^{10}$  eV sowohl für die Protonen als auch für die Kerne  $\gamma = 2$  ist, was auf einen gemeinsamen Ursprung beider hindeutet. Wir nehmen an, daß die Quellen der primären kosmischen Strahlung Elektronen mit dem gleichen Spektrum erzeugen. Dann transformiert sich unter dem Einfluß der Bremsung im Magnetfeld das Spektrum so, daß  $\gamma = 3$  wird [in (34) muß man setzen  $\alpha = 2$ ]. Eben dies Spektrum ergab sich aber in § 1 aus den Daten über die kosmische Radiostrahlung. Eine Berücksichtigung der Strahlungs- und Ionisierungsverluste ändert in erster Näherung nichts an dieser Schlußfolgerung. Für die Lebensdauer (die Zeit zwischen zwei Emission erzeugenden Stößen)  $T \sim 10^{16}$  sec

in dem Feld  $H \sim 10^{-5}$  ist nach Formel (32)  $\frac{E}{mc^2} \sim \frac{1}{2 \cdot 10^{-3} + \frac{mc^2}{E_0}}$ , d. h. die

Energie von Elektronen mit beliebiger Anfangsenergie verringert sich bis auf höchstens  $3 \cdot 10^8$  eV. Hieraus folgt, daß auch bei Berücksichtigung der Strahlungsverluste sich das Spektrum mit  $\gamma = 3$  im allgemeinen einstellen kann. Die Ionisierungsverluste wandeln bei kleinen Energien  $E \leq 5 \cdot 10^8$  das Spektrum etwas ab (es hat die Form  $\frac{\text{const}}{E(E^2 + a)}$  statt  $\frac{\text{const}}{E^3}$ ), aber dieser Änderung ist bei Energien von mehr als  $2-3 \cdot 10^8$  eV offenbar unbedeutend, wie aus den experimentellen Daten über das Spektrum der Radiostrahlung folgt und mit den entsprechenden Abschätzungen für  $H \sim 10^{-5}$  im Einklang steht.

Zum Schluß dieses Abschnitts machen wir noch eine Feststellung über die kosmischen Elektronen im interstellaren Raum. Selbst wenn die primären Quellen der kosmischen Strahlung keine Elektronen emittierten, würden im interstellaren Raum schnelle Elektronen erzeugt werden, und zwar in erster Linie durch Kernstöße. Nach Daten, welche die sowjetischen Physiker aus der Schule von D. W. SKOBELZYN erhielten, bilden sich bei Stößen kosmischer Nukleonen Elektronen-Kern-Schauer:  $\pi^\pm$ -Mesonen werden erzeugt und liefern bei ihrem Zerfall schließlich Elektronen (und Positronen, die wir nicht von den Elektronen unterscheiden). Bei  $E \geq 2 \cdot 10^9 - 10^{10}$  eV entsteht bei jedem Stoß eine Anzahl von  $\pi^\pm$ -Mesonen von der Größenordnung Eins [siehe (2, 41)] und demzufolge auch eine Anzahl von Elektronen von der Größenordnung Eins. Da die Lebensdauern der Protonen und Elektronen etwa einander gleich und zwar ungefähr gleich  $4 \cdot 10^8$  Jahre sind, ist bei der Gleichgewichtskonzentration der Elektronen  $N_e \approx sN$ , wobei  $N$  die Konzentration der Protonen in der kosmischen Strahlung und  $s$  die mittlere Elektronenzahl ist, die infolge des Verschwindens eines kosmischen Protons entsteht (die Rolle der Kerne vernachlässigen wir). Wie gesagt, ist  $s$  von der Größenordnung Eins, und infolgedessen sind  $N_e$  und  $N$  von der gleichen Größenordnung; die Genauigkeit der vorliegenden Daten reicht jedoch nicht hin, um etwa auszuschließen, daß  $N_e$  von der Größenordnung  $N/10$  ist. Ist das Spektrum der erzeugten Elektronen ähnlich dem Protonenspektrum, (d. h.  $\gamma = 2$ ), so ergibt sich unter dem Einfluß der Bremsung in Magnetfeldern wieder ein Spektrum mit  $\gamma = 3$ , das dem Experi-

ment entspricht. Auf Grund einiger Überlegungen (siehe § 4) scheint es uns jedoch wahrscheinlich, daß die Hauptmenge der kosmischen Elektronen mit einer Energie von mehr als  $2 - 3 \cdot 10^8$  eV durch die primären Quellen der kosmischen Strahlung geliefert wird. In diesem Fall können die Elektronen, die bei Kernstößen erzeugt werden, entweder nur einen geringen Teil (etwa  $1/10$ ) sämtlicher Elektronen ausmachen, oder sie müssen im Mittel eine Energie unterhalb von  $2 \cdot 10^8$  eV haben, was ziemlich wahrscheinlich ist. Die Photonen, die beim Zerfall der  $\pi^0$ -Mesonen entstehen, verlassen die Galaxis praktisch ungehindert und brauchen hier nicht berücksichtigt zu werden (siehe weiter oben).

Wie J. L. FEYNBERG (1) bemerkte, erhebt sich im Zusammenhang mit dem Problem der Umwandlung der Teilchen im interstellaren Raum die Frage nach der Anzahl der in der Galaxis gebildeten Antiprotonen und Positronen sowie auch des Positroniums. Die Bestimmung der Konzentration aller dieser Teilchen (der Positronen und Antiprotonen durch Untersuchung der Zusammensetzung der kosmischen Primärstrahlung an der Erde, des Positroniums an Hand seiner Emission, falls diese hinreichend intensiv ist) würde eine wesentliche Verfeinerung unserer Kenntnisse über die kosmischen Teilchen im interstellaren Raum zulassen.

### § 3: Der statistische Mechanismus der Teilchenbeschleunigung im interstellaren Medium und in den Sternhüllen

Die Bewegung geladener Teilchen im interstellaren Medium erinnert an die BROWNSche Bewegung oder die Bewegung der Moleküle im Gas. In der Tat führt das Vorhandensein des interstellaren Magnetfeldes dazu, daß in einem Gebiet, wo dieses Feld quasihomogen ist, die Teilchenbahnen sich spiralförmig um die Feldlinien winden, und im Mittel, abgesehen von dieser Zirkulation, fast gradlinig sind. Beim Übergang in ein Gebiet mit einer anderen Feldrichtung ändern sich die Bahnen, sie bilden also im ganzen eine gebrochene Linie. Sind die Abmessungen der Bereiche, in denen das Feld seine Richtung merklich ändert, klein gegen die Abmessungen der Bereiche mit quasihomogenem Feld, so kann man die Bewegung der Teilchen analog der Bewegung der Moleküle im Gas behandeln: im Homogenitätsgebiet des Feldes erfolgt die Bewegung frei, während die Richtungsänderung an der Grenze eines solchen Bereiches einen Stoß mit einem anderen Molekül entspricht und gewöhnlich als momentan betrachtet werden kann. Die Abmessungen der Gebiete mit quasihomogenem Feld spielen also die Rolle der freien Weglänge  $l$ . Die freie Flugdauer ist  $\tau = l/v_0$ , wobei  $v_0$  die Translationsgeschwindigkeit längs der Bahn ist, die größenordnungsmäßig gleich der gewöhnlichen Geschwindigkeit des Teilchens selbst ist (wir werden deshalb in der Folge  $\tau \sim l/v$  setzen, wobei  $v$  die Geschwindigkeit des Teilchens ist). Ändern sich die Magnetfelder zeitlich nicht, so führt der beschriebene Stoßprozeß nur zu einer Diffusion der Teilchen und zu einer „Durchmischung“ ihrer Geschwindigkeiten hinsichtlich der Richtungen, aber nicht zu einer Änderung der Teilchenenergie. Die mittlere quadratische Entfernung  $L$ , die das Teilchen in der Zeit  $t$  durchmißt, beträgt, wie aus der Diffusionstheorie bekannt

$$L = \sqrt{6Dt} \sim \sqrt{lv t}, \quad (35)$$



wobei  $D \sim lv/3$  der Diffusionskoeffizient ist (eine eingehendere Behandlung der Diffusion im interstellaren Raum findet sich in 31, 42 bis 44). Nach astronomischen Daten ist im interstellaren Raum  $l \gtrsim 10^{19}$  cm [siehe (30)], und bei  $v \sim c$  und  $t \sim T \sim 10^{16}$  sec (Lebensdauer der Protonen)  $L \sim 3 \cdot 10^{22}$  cm, d. h. von der Größenordnung des Durchmessers der Galaxis. Bei  $l \lesssim 10^{19}$  cm gelingt es also den Protonen und erst recht den Kernen nicht, in wesentlicher Menge die Galaxis zu verlassen.

Die realen interstellaren Magnetfelder sind mit dem interstellaren Gas verbunden, das sich in turbulenter Bewegung befindet. In einem Koordinatensystem, in dem sich das Gas bewegt, sind also die Felder zeitlich nicht konstant. Die Berücksichtigung dieses Umstandes ändert in erster Näherung nichts am Charakter der Diffusion im Raum, hat aber zur Folge, daß die Energie der kosmischen Teilchen anwachsen kann. Diese wichtige Tatsache, die FERMI zuerst bemerkte (14), läßt sich leicht einsehen. In einem Gebiet, in dem das Magnetfeld quasihomogen ist, ist aller Wahrscheinlichkeit nach auch das Geschwindigkeitsfeld des Gases homogen. Solche Gebiete kann man also als Ganzes unter dem uns interessierenden Gesichtspunkt als ein einziges riesiges Teilchen auffassen, das sich mit einer Geschwindigkeit  $u$  bewegt. Im Zustand statistischen Gleichgewichts muß auf jeden Freiheitsgrad die gleiche Energie kommen; die kinetische Energie des bewegten Gebietes (beispielsweise einer Wolke interstellaren Gases) ist riesig, und das mit dieser Wolke zusammenstoßende kosmische Teilchen muß infolgedessen im Mittel Energie gewinnen (die Energie der kosmischen Teilchen ist, wie man leicht abschätzen kann, unvergleichlich viel geringer als die Energie, die es im statistischen Gleichgewicht haben müßte). Hierbei genügt es, ebenso wie bei Stößen elastischer Kugeln, die Erhaltungssätze von Energie und Impuls zu berücksichtigen, und man braucht den Stoßprozeß selbst, der im betrachteten Fall auf der Einwirkung der LORENTZkraft an der Grenze zwischen den Bereichen beruht, nicht zu analysieren<sup>1)</sup>. In Übereinstimmung damit hängt das Ergebnis nicht von der magnetischen Feldstärke ab, und diese bildet nur den „Treibriemen“, der die Übertragung der Energie von dem bewegten Gas auf das Teilchen gewährleistet. Den beschriebenen Beschleunigungsmechanismus kann man mit vollem Recht als statistisch bezeichnen. Bei der statistischen Beschleunigung braucht das Magnetfeld im Mittel weder zu wachsen noch abzunehmen, und die statistische Beschleunigung ist somit grundsätzlich verschieden von der Induktionsbeschleunigung. Auch hieraus ist klar, daß auch ohne Magnetfeld beispielsweise in einem Gasgemisch eine statistische Beschleunigung erfolgt.

Wendet man die Erhaltungssätze für Energie und Impuls auf den Stoß eines kosmischen Teilchens mit der Energie  $E = \frac{Mc^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$  mit einer Wolke

<sup>1)</sup> Dazu, daß man von Stößen im üblichen Sinne sprechen kann, ist selbstverständlich notwendig, daß die Stoßzeit klein gegen die freie Flugdauer ist; außerdem muß der Krümmungsradius der Teilchenbahn im Magnetfeld bedeutend kleiner sein als die freie Weglänge  $l$ , da sonst das oben skizzierte Bild wesentlich anders wird (ist der Krümmungsradius vergleichbar mit  $l$  oder sogar größer, so wird die Effektivität der Stöße offenbar verringert).



(mit praktisch unendlicher Masse), die sich mit der Geschwindigkeit  $u$  bewegt, an, so kann man zeigen (14), daß bei einem Stoß im Mittel eine Energie  $\Delta E \sim \frac{u^2}{c^2} E$  gewonnen wird. Im nichtrelativistischen Fall bei  $E \approx Mc^2$

kann man dieses Ergebnis ganz leicht erhalten, wenn man die bekannten Formeln für den elastischen Stoß langsamer Teilchen benutzt [siehe z. B. (45)]. Bei jedem Stoß beträgt die Energieänderung absolut genommen  $\Delta E_1 \sim Muv$ , wobei  $v$  die Geschwindigkeit des Teilchens und  $u$  die der Wolke ist. Im isotropen Fall ist aber bei Mitteilung über die Richtungen  $\Delta E = u^2 M = \frac{u^2}{c^2} Mc^2$ .

Da unter kosmischen Bedingungen  $u^2/c^2 \ll 1$  und gewöhnlich  $v \sim c$  ist, sind die Schwankungen bei der Beschleunigung sehr groß, so daß die Energieänderung bei jedem Stoß  $\Delta E_1 \sim Muv$  viel größer ist als die mittlere Energieänderung  $\Delta E \sim Mu^2$ . Wir werden jedoch hier nicht auf das Problem der Schwankungen eingehen und befassen uns nur etwas näher mit der systematischen Beschleunigung<sup>2)</sup>.

Die mittlere Energieänderung des Teilchens in der Zeiteinheit infolge der Stöße beträgt offenbar

$$\frac{dE}{dt} = \alpha \dot{E} \equiv \frac{\Delta E}{\tau} \approx \frac{u^2}{c^2 \tau} E \approx \frac{u^2 v}{c^2 l} E, \quad (36)$$

wobei  $\tau \sim l/v$  die mittlere freie Flugdauer zwischen zwei Stößen und  $l$  die entsprechende freie Weglänge sind ( $1/\tau \sim v/l$  ist die Anzahl der Stöße in der Zeiteinheit). Hängt  $\alpha$  nicht von der Zeit ab und ist im Zeitpunkt  $t = 0$  die Energie  $E = Mc^2$ , so ist

$$E = Mc^2 e^{\alpha t} \approx Mc^2 e^{\frac{u^2 v}{c^2 l} t} \quad (37)$$

Die Beschleunigung der Teilchen möge mit gleicher Wahrscheinlichkeit in jedem Zeitpunkt beginnen können; außerdem werde nur die Möglichkeit des Verschwindens der Teilchen berücksichtigt, charakterisiert durch die

<sup>1)</sup> Die Beziehung  $\Delta E \sim \frac{u^2}{c^2} Mc^2$  erhält man ohne jede Rechnung durch Betrachtung des Falles  $v = 0$  (vor dem Stoß ruht das Teilchen). Natürlich ist die Geschwindigkeit des Teilchens nach dem Stoß mit der Wolke von der Größenordnung der Geschwindigkeit  $u$  der Wolke und seine Energie  $E = \Delta E \sim Mu^2 = \frac{u^2}{c^2} Mc^2$ .

<sup>2)</sup> Die Rolle der Schwankungen wurde von W. I. WEXLER und A. A. LOGUNOW (1) hervorgehoben und läßt sich besonders einfach auf Grund der Arbeit von J. P. TERLEZKI und A. A. LOGUNOW (42) verstehen. Nach (42) führt die Berücksichtigung der Schwankungen in einer gewissen Näherung dazu, daß man Formel (40) (siehe unten) durch den Ausdruck

$$\gamma = -\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{9}{4} + \frac{4}{\alpha T}} \quad (40a)$$

zu ersetzen hat; bei  $\alpha T \gg 16/9$  stimmt die Formel (40a) praktisch mit (40) überein. In dem uns interessierenden Fall  $\gamma = 2,7$  ist nach (40)  $\alpha T \approx 0,6$  und nach (40a)  $\alpha T \approx 0,5$ , d. h. der Unterschied ist ebenfalls vollkommen unwesentlich. In gewissen Fällen kann jedoch eine Berücksichtigung der Schwankungen wesentlich sein.

Lebensdauer  $T$ . Dann ist die Wahrscheinlichkeit, daß das „Alter“ eines Teilchens im Intervall  $t, t + dt$  liegt,

$$dW = \frac{e^{-\frac{t}{T}} dt}{T}, \quad \int dW = 1. \quad (38)$$

Infolge der Beziehungen (36) und (37) ist aber  $dt = \frac{dE}{\alpha E}$  und  $t = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{E}{mc^2}$ ; infolgedessen nimmt der Ausdruck (38) die Form an

$$dW = \text{const} \cdot N(E) dE = \frac{1}{\alpha T} (Mc^2)^{\frac{1}{\alpha}} \frac{dE}{E^{1+\frac{1}{\alpha T}}}, \quad (39)$$

wobei  $N(E)$  die Teilchendichte im Intervall  $dE$  ist. Das differentielle Spektrum hat also die Form

$$N(E) = \frac{K}{E^\gamma}, \quad \gamma = 1 + \frac{1}{\alpha T}. \quad (40)$$

Berücksichtigt man die Ionisierungsverluste, so wird klar, daß der statistische Mechanismus nur Teilchen mit einer Energie beschleunigen kann, die höher ist als eine bestimmte Minimalenergie (Injektionsenergie)  $E_i$ . Diese Energie wird offenbar durch die Beziehung [siehe (36)]

$$\alpha E_i = \left( \frac{dE}{dt} \right)_i, \quad (41)$$

bestimmt, wobei  $\left( \frac{dE}{dt} \right)_i$  die Ionisierungsverluste bei der Energie  $E_i$  sind.

Ist der statistische Beschleunigungsmechanismus im interstellaren Raum wesentlich und bestimmt er das Teilchenspektrum, so kann man aus den Versuchsdaten in Verbindung mit Formel (40) den Koeffizienten  $\alpha$  bestimmen. Experimentell findet man bei  $E > 10^{13}$  eV  $\gamma \approx 2,7$ , woraus nach (40)  $\alpha T \approx 0,6$  folgt. Setzen wir für die Protonen  $T \sim 4 \cdot 10^8$  Jahre  $\approx 1,25 \cdot 10^{16}$  sec, so erhalten wir<sup>1)</sup>:

$$\alpha \approx 5 \cdot 10^{-17} \text{ sec}^{-1}. \quad (42)$$

Für die Kerne ist die Lebensdauer  $T$  bedeutend kleiner (siehe Tabelle II), und infolgedessen ist, wenn für die Protonen  $\gamma = 2,7$  gilt, bei dem gleichen  $\alpha$  für He  $\gamma \sim 8$ , für Sauerstoffkerne  $\gamma \sim 18$  und für Eisenkerne  $\gamma \sim 48$ . Experimentell ergibt sich bei einer Energie von  $E \lesssim 3 \cdot 10^{10}$  pro Nukleon das gleiche Spektrum für Protonen wie für Kerne, wobei  $\gamma = 2,0 - 2,2$  ist (siehe Einleitung). Hieraus geht hervor, daß, falls der statistische Beschleunigungsmechanismus im interstellaren Raum überhaupt wesentlich ist, er nur bei Energien oberhalb  $E \sim 3 \cdot 10^{10}$  von merklicher Wirkung ist. Diese wichtige Tatsache steht im allgemeinen im Einklang mit den Folgerungen aus Abschätzungen der Injektionsenergie  $E_i$ . Unter Benutzung der Formeln (22) und (41) erhalten wir bei  $n \sim 0,1$  und  $\alpha \sim 5 \cdot 10^{-17}$  die Werte  $E_{i, \text{kin}} =$

<sup>1)</sup> In (14) wird gesetzt  $T \sim 3 \cdot 10^7$  Jahre ( $n \sim 1$ ), und infolgedessen ergibt sich ein Wert  $\alpha \sim 3 \cdot 10^{-16} \text{ sec}^{-1}$ . Für die Galaxis als Ganzes ist der Wert von (42) richtiger.

$= E_i - Mc^2$  in atomarem Wasserstoff, die in Tabelle IV angegeben sind (Werte abgerundet).

Tabelle IV.

Kern	$E_{i, \text{kin}}$ in eV	$E_{i, \text{kin}}$ pro Nukleon in eV
Proton . . . . .	$10^8$	$10^8$
$\text{He}_4^2$ . . . . .	$4 \cdot 10^8$	$10^8$
$\text{O}_{16}^8$ . . . . .	$2 \cdot 10^{10}$	$10^9$
$\text{Fe}_{56}^{25}$ . . . . .	$3 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^9$

Ist das Gas ionisiert oder hat es eine Dichte  $n \sim 1$  (beide Fälle kommen im interstellaren Raum vor), so ist die Energie  $E_{i, \text{kin}}$  einige Male größer. Jedenfalls ist für  $Fe$   $E_{i, \text{kin}} \gtrsim 3 \cdot 10^{11}$  eV, und damit ist klar, daß wenigstens die schweren Kerne in der kosmischen Strahlung bis auf eine Energie von  $3 \cdot 10^{11}$  eV nicht im interstellaren Gas beschleunigt werden. Es liegt nahe, anzunehmen, daß dies auch für die Protonen gilt.

Wie bereits erwähnt, müssen, falls bei  $E \gtrsim 10^{10} \div 3 \cdot 10^{10}$  die statistische Beschleunigung wesentlich ist, die Spektren der Protonen und Kerne bei großen Energien völlig verschieden sein (wenn für die Protonen  $\gamma = 2,7$  ist, so muß für Eisenkerne  $\gamma = 43$  sein). Infolgedessen muß bei Energien  $E \gtrsim 10^{13} \div 10^{14}$  eV der Prozentgehalt der Kerne verschwindend klein sein. In experimenteller Hinsicht ist dieses Problem leider bisher noch nicht geklärt (1), obwohl einzelne fragmentarische Daten eher für das Vorhandensein schneller Kerne in der Primärkomponente sprechen. Den Charakter des Kernspektrums bei hohen Energien kann man sowohl mit Hilfe der Methode der Photoplatten als auch durch Beobachtung von korrelierenden atmosphärischen Schauern klären (46). Eine Lösung des Problems der Effektivität der Beschleunigung im interstellaren Raum unter Benutzung der astrophysikalischen Daten zur Bestimmung des Koeffizienten  $\alpha \approx u^2/c^2 \tau$  ist zur Zeit kaum möglich. In (14) wurden folgende Werte angenommen:  $u \sim 3 \cdot 10^6$  und  $l \sim c\tau \approx 1,3 \cdot 10^{18}$  cm  $\approx 0,4$  Parsec; die Wahl dieser Werte ist im Fall der Wolken interstellaren Gases nicht gerechtfertigt (47), im Fall des verdünnten interstellaren Gases gibt eine Wahl der Parameter zu  $u \sim 5 \cdot 10^6$  und  $l \sim 2 \cdot 10^{19}$  cm  $\sim 7$  Parsec [siehe (30)], die zu  $\alpha \approx 5 \cdot 10^{-17}$  führen, keinen Anlaß zu Einwendungen. Es ist jedoch möglich (direkte Hinweise hierfür gibt es nicht), daß die effektiven Parameter  $u$  und  $l$  etwas andere Werte haben, und zwar insbesondere solche, bei denen  $\alpha T \ll 1$  und  $\gamma \gg 3$  wird. In diesem Fall ist die Beschleunigung im interstellaren Raum unwesentlich, und das beobachtete Spektrum wird durch das Spektrum der in den primären Quellen erzeugten Teilchen bestimmt. Eben diese Möglichkeit scheint uns im Lichte des oben Gesagten am wahrscheinlichsten, wenn wir die Abschätzungen der Energie der Teilchen, die sich bei Supernovaausbrüchen ergeben kann (siehe unten), berücksichtigen und beachten, daß ein Index  $\gamma \approx 3$  sich bei interstellarer Beschleunigung nur durch die zufällige „glückliche“ Wahl der Parameter ergibt. Zudem zeugen die Daten über das Spektrum von einer langsamen stetigen Zunahme der Größe  $\gamma$  mit der Energie von  $\gamma \approx 2$  bis  $\gamma \approx 3$ . Es wäre zumindest seltsam,



wenn zwei verschiedene Mechanismen (primäre Quellen bei  $E \lesssim 10^{11}$  eV und interstellare Beschleunigung bei  $E \gtrsim 10^{11}$  eV) zu einem so stetigen Anschluß der Spektren führen sollten.

Der betrachtete Mechanismus und die Ausdrücke (36) bis (42) beziehen sich natürlich auch auf die Elektronen ( $M = m$ ,  $T$  ebenso wie für die Protonen etwa  $4 \cdot 10^8$  Jahre). In diesem Fall sind jedoch außer den Ionisationsverlusten auch die Verluste durch magnetische Bremsung wesentlich, die mit der Energie schnell ansteigen, und, wie aus Tabelle III hervorgeht, ist die statistische Beschleunigung der Elektronen praktisch nicht wirksam (bei  $\alpha \sim 5 \cdot 10^{-17}$  und  $H \sim 10^{-5}$  Oersted wird das Elektron bei keiner Energie beschleunigt, bei  $H \sim 3 \cdot 10^{-6}$  tritt eine Beschleunigung in einem äußerst schmalen Energieintervall um eine Energie von etwa  $10^9$  eV auf, so daß bei sehr geringen Energien die Ionisationsverluste den Energiegewinn weitaus übertreffen, während bei höheren Energien die Verluste durch magnetische Bremsung überwiegen). Selbst wenn also der statistische Mechanismus im interstellaren Raum in Anwendung auf die Protonen wirksam ist, so können schnelle Elektronen auf diese Weise nicht erzeugt werden. Das Fehlen einer wesentlichen Menge schneller Elektronen im Experiment gestattet also eine unabhängige Abschätzung für die obere Grenze der Größe  $\alpha$ , die nahezu gleich dem Wert (42) ist. Nimmt man jedoch, wie in (43) geschehen, den Wert  $\alpha$  zu  $2 \cdot 10^{-13}$  an, so müßten schnelle Elektronen im Primärstrom in gleicher Menge zu beobachten sein wie Protonen [vergleiche in diesem Zusammenhang (1, 20) und Tabelle III]<sup>1)</sup>.

Der statistische Beschleunigungsmechanismus im interstellaren Raum hat also bestenfalls eine beschränkte Bedeutung, indem er das Spektrum von Protonen und Kernen bei hohen Energien bestimmt.

In dichteren Gebieten jedoch — in Sternatmosphären, in expandierenden Hüllen von Novae und Supernovae, in diffusen Nebeln — kann dieser Mechanismus sehr viel wirksamer sein und bildet wahrscheinlich den Hauptmechanismus (40)<sup>2)</sup>. In den dichten Gebieten dauert die Beschleunigung

<sup>1)</sup> In (43) und ebenso in (48) wird angenommen, daß der Beschleunigungsmechanismus im interstellaren Raum nicht statistisch, sondern induktiv ist, d. h. auf dem Anwachsen des Feldes in dem betrachteten Gebiet beruht (ist das Feld homogen, so ist im relativistischen Fall  $E \sim \sqrt{H}$ ). Es scheint uns aber äußerst unwahrscheinlich, daß innerhalb der Zeit von etwa  $4 \cdot 10^8$  Jahren das mittlere Feld in der Galaxis um viele Größenordnungen angewachsen sein soll. Selbst wenn das Feld um einen Faktor von der Größenordnung 100 oder 1000 wächst, wie das in den Supernovahüllen, beim Zusammenstoß von Nebeln usw. der Fall sein kann, so wächst die Energie im ganzen nur um einen Faktor von 10–30, und der induktive Mechanismus kann nur eine nebensächliche Bedeutung haben. Im Fall der Galaxis als Ganzem wächst das Feld wahrscheinlich noch außerordentlich viel langsamer, und der induktive Mechanismus kann, zumindest ohne Heranziehung statistischer Elemente, nicht wesentlich sein.

<sup>2)</sup> In der Bemerkung (37) wurde auf die Möglichkeit einer Teilchenbeschleunigung im interstellaren Raum (im wesentlichen allerdings auch in den dichteren ionisierten Gebieten) infolge einer Ausbreitung von Plasmawellen hingewiesen (dieser Mechanismus ist ähnlich dem im Fall der Linearbeschleuniger). Das Problem der Wirksamkeit dieses Mechanismus unter kosmischen Bedingungen ist aber, soweit uns bekannt ist, noch nie analysiert worden und bleibt somit völlig offen.



gewöhnlich eine Zeit an, die bedeutend kleiner ist als die Lebensdauer  $T$ . So ist z. B. in einer Supernovahülle die maximale Beschleunigungszeit  $t_m \sim 3 \cdot 10^3$  Jahre (Zeit bis zur Zerstreuung der Hülle) und  $T \sim 5 \cdot 10^4$  Jahre (bei  $n \sim 10^3$ ; wahrscheinlicher ist sogar  $n \sim 10^2$  und  $T \sim 4 \cdot 10^6$ ). In diesem Fall kann man annehmen  $T \rightarrow \infty$  und gelangt zu dem Spektrum [siehe (37) bis (40)]

$$\left. \begin{aligned} N(E) &= \frac{\text{const}}{E} & \text{für } E < E_{\max} = M c^2 e^{\alpha t_m}, \\ N(E) &= 0 & \text{für } E > E_{\max}. \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

Jedoch ergibt sich dieses Spektrum ebenso wie das allgemeinere Spektrum (40) nur unter der Voraussetzung, daß der Parameter  $\alpha \sim u^2 v / c^2 l$  [siehe (36)] zeitlich konstant ist. Im Fall des interstellaren Raumes ist diese Annahme ziemlich naheliegend. Handelt es sich aber z. B. um die expandierende Hülle einer Supernova, so ist keinerlei Grund vorhanden, ohne weitere Analyse

anzunehmen, daß  $\alpha = \text{const}$  sei. Ist  $\alpha = \alpha(t)$ , so ist  $E = M c^2 \exp \left\{ \int_0^t \alpha(t) dt \right\}$ ,

und das Spektrum ändert sich. Beispielsweise ist bei  $v \approx c$  und  $u^2/l = \frac{\text{const}}{t}$

$\alpha = a/t$  das Spektrum von Potenzcharakter mit dem Exponenten  $\gamma = 1 - 1/a$  und  $E = M c^2 (t/t_0)^a$ , wobei  $t_0$  eine Minimalzeit ist, von der an  $\alpha \sim 1/t$  ist. Neben der Abhängigkeit der Größe  $\alpha$  von  $t$  hat man auch die Möglichkeit zu berücksichtigen, daß nicht allein der Parameter  $\alpha$ , sondern mehrere solcher Parameter eine merkliche Rolle spielen. Übrigens kann man in einem solchen Fall wahrscheinlich immer noch eine zeitabhängige effektive Größe  $\alpha$  einführen. Außerdem wird bei der Ableitung des Spektrums (40) und (43) angenommen, daß die Teilchen mit gleicher Wahrscheinlichkeit in jedem Zeitpunkt mit der Beschleunigung beginnen. In Anwendung auf die Beschleunigung unter nichtstationären Bedingungen kann diese Voraussetzung sich als unzulässig erweisen.

Aus all diesen Gründen ist es zur Zeit nicht möglich, das theoretische Spektrum der Teilchen anzugeben, die bei Supernovaausbrüchen erzeugt werden (die vorhandenen äußerst spärlichen experimentellen Daten sprechen außerdem dafür, daß dieses Spektrum in verschiedenen Fällen verschieden ausfällt; vergleiche § 1). Zur Bestimmung des Spektrums ist in erster Linie eine magnetohydrodynamische Theorie der Turbulenz und deren Anwendung auf den Fall einer expandierenden Hülle notwendig. Hierbei kann es sich als erforderlich erweisen, die Schwankungen zu berücksichtigen (siehe weiter oben) und unter gewissen Bedingungen den Mechanismus der Energieübertragung vom bewegten Gas auf das kosmische Teilchen zu präzisieren, denn die Einführung des Begriffs eines Stoßes der Teilchen mit den Gebieten mit quasihomogenem Feld ist, wie gesagt, nicht mehr gerechtfertigt. Das Fehlen einer Theorie und die herrschende Ungewißheit in der Frage nach dem Spektrum berauben uns aber trotzdem durchaus nicht jeder Möglichkeit, eine Reihe von Punkten zu klären, die mit dem Charakter der statistischen Beschleunigung in den Hüllen der Novae und Supernovae zusammen-

hängen<sup>1)</sup>. In den Supernovahüllen ist  $u \lesssim 5 \cdot 10^8$  cm/sec, und die Lebensdauer der Hülle bis zu ihrer Durchmischung mit dem interstellaren Gas beträgt weniger als 3000 Jahre oder  $10^{11}$  sec; der Radius der Hülle  $\varrho$  ist kleiner als  $10^{19}$  cm. Das Feld  $H$  in der Hülle ist wahrscheinlich nicht größer als  $3 \cdot 10^{-4}$  Oersted, und folglich der Krümmungsradius  $r \approx E/300 H \sim 10^{12}$  cm bei  $E \sim 10^{11}$  eV und  $r \sim 10^{14}$  cm bei  $E \sim 10^{13}$  eV. Zur Abschätzung der maximal erreichbaren Energie nehmen wir an, daß  $\alpha \approx u^2 v/c^2 l = \text{const}$  ist, und setzen ferner die Werte  $u \sim 10^8$ ,  $l \sim 10^{14}$ ,  $v \sim 10^{10}$  und  $t_m \sim 10^{10} \approx 300$  Jahre. Dann ist  $\alpha \sim 10^{-9}$ ,  $\alpha t_m \sim 10$  und  $E_{\max} \sim 10^4$  Mc<sup>2</sup>. Der angenommene Wert für  $l$  genügt bei  $E \lesssim 10^{12}$  eV den Bedingungen  $l \gg r$  und  $l \ll \varrho$ . Außerdem ist bei den angenommenen Werten für die Zeit  $t_m$  der Diffusionsweg des Teilchens  $L \sim \sqrt{l v t_m} \sim 10^{17}$  cm  $\ll \varrho$ , und das Teilchen verläßt die Hülle nicht. Infolge der Empfindlichkeit der Maximalenergie  $E_{\max}$  gegen die Wahl der Parameter kann man im Prinzip auch Energien gewinnen, die bedeutend höher sind als in dem angegebenen Beispiel; so ist z. B. bei dem gleichen Parameterwerten, aber  $t_m \sim 3 \cdot 10^{10}$  sec  $\approx 1000$  Jahre  $E_{\max} \sim 10^{12}$  Mc<sup>2</sup>  $\approx 10^{21}$  eV (für Protonen)<sup>2)</sup>. Natürlich wird eine so hohe Energie in Wirklichkeit nicht erreicht, da bei  $E \sim 10^{21}$  eV und  $H \sim 3 \cdot 10^{-4}$   $r \sim 10^{22}$  cm  $\gg \varrho$  ist. Die angeführten Abschätzungen geben aber Grund zu der Annahme, daß infolge von Supernovaausbrüchen unter günstigen Umständen Teilchen mit den höchsten beobachteten Energien von  $10^{17}$  bis  $10^{18}$  eV erzeugt werden können. Ferner ist bei statistischer Beschleunigung die Energie  $E_{\max}$  proportional der Teilchenmasse  $M$  [siehe z. B. (43)]. Die mittlere Energie pro Nukleon ist also für die Kernkomponente die gleiche wie für die Protonen; die Spektren von Protonen und Kernen müssen ebenfalls gleich sein, was den experimentellen Daten entspricht. Im Krebsnebel kommen, wie in § 1 angedeutet, Elektronen mit Energien von etwa  $10^{11}$  bis  $10^{12}$  eV vor, und die Protonen müssen folglich bis zu einer Energie von etwa  $10^{14}$  bis  $10^{15}$  eV beschleunigt werden, Eisenkerne bis zu einer Energie von etwa  $10^{16}$  bis  $10^{17}$  eV. Die oben ausgesprochene Annahme über die Möglichkeit einer Gewinnung sehr hoher Energien bei Supernovaausbrüchen findet also im gewissen Umfange experimentelle Bestätigung.

Die statistische Beschleunigung in Sternhüllen und anderen dichten Gebieten verdient besondere Beachtung vom Standpunkt des Problems der Injektion.

<sup>1)</sup> Wir beschränken uns hier auf die Betrachtung eines derartigen Falles. Der statistische Beschleunigungsmechanismus ist aber auch in den anderen relativ dichten Gebieten der Galaxis von Bedeutung (bei Stößen diffuser Nebel (48), beim Stoß eines Nebels mit einem Stern usw.), ferner in der Sonne und in ihrer Umgebung. Besondere Beachtung verdient die statistische Beschleunigung in der Sonne (40), da dies Problem zum Verständnis einer ganzen Reihe von Erscheinungen der Sonnenaktivität wichtig ist (siehe 1, 2, 6, 35, 49).

<sup>2)</sup> Bei Verringerung der Teilchengeschwindigkeit  $v$  nimmt  $\alpha$  ab. Bei kleinen Geschwindigkeiten verringert sich jedoch auch der Krümmungsradius, und kleinere Werte  $l \gg r$  können eine Rolle spielen (bei  $v \sim 3 \cdot 10^8$  für Protonen bei  $H \sim 10^{-4}$  ist  $r \sim 3 \cdot 10^8$ ). Außerdem kann im nichtrelativistischen Gebiet, wo der Induktionsmechanismus wirksamer ist, dieser eine gewisse Hilfsrolle spielen, da das Feld immerhin um einen Faktor von der Größenordnung von 100 bis 1000 wächst.

Für nichtrelativistische Teilchen erhalten wir unter Benutzung der Formeln (41) und (23)

$$E_{i, \text{kin}} = 2,3 \cdot 10^{-22} \left\{ 42 + \ln \frac{E_{i, \text{kin}}}{M c^2} - \frac{1}{2} \ln n \right\}^2 \frac{m}{\alpha^2} \frac{Z^4 n^2}{M} < \\ < 4 \cdot 10^{-10} \frac{m Z^4 n^2}{M \alpha^2} \text{ eV,} \quad (44)$$

wobei  $E_{i, \text{kin}}$  die kinetische Injektionsenergie eines Teilchens mit der Masse  $M$  und Ladung  $Z$  ist [ $m$  Elektronenmasse,  $n$  Elektronenkonzentration; das Gas wird als vollständig ionisiert vorausgesetzt, was in (23) durch Ersatz des Koeffizienten 11,8 durch den Koeffizienten  $42 - 1/2 \ln n$  berücksichtigt ist]. In Supernovahüllen ist bei  $\alpha \sim 10^{-9}$  (siehe oben) und  $n \sim 10^2$  für Elektronen  $E_{i, \text{kin}}$  kleiner als 4000 eV, für Protonen  $E_{i, \text{kin}}$  kleiner als 2 eV und für Eisenkerne  $E_{i, \text{kin}} < 20000$  eV. Die beiden letzten Zahlen sind nicht real, da die Formel (23) für die Ionisationsverluste nur anwendbar ist, solange die Teilchengeschwindigkeit wesentlich größer ist als die thermische Geschwindigkeit der Elektronen im Gas, d. h. solange  $v \gg \sqrt{kT/m}$  ist. Natürlich ist aber die Injektionsenergie in der Wolke äußerst klein, eine Folge des verhältnismäßig großen Werts von  $\alpha$ . Bei der statistischen Beschleunigung in Sternhüllen entsteht also das Problem der Injektion nicht in der Form wie im interstellaren Raum, und man kann eher besorgt sein, daß die Injektionsenergie nicht zu klein ist, denn in diesem Fall würden viele Teilchen beschleunigt werden, und der ganze Vorgang würde ziemlich rasch abklingen. Eine ins einzelne gehende Analyse dieses Problems ist noch nicht durchgeführt worden, und wir beschränken uns hier auf eine Bemerkung.

Bei geringer Energie der Ionen, bei der ihre Geschwindigkeit  $v$  kleiner ist als  $10^8$  und folglich  $E_{\text{kin}} = M v^2/2 \leq M/m$  eV, ist die Ionenladung nicht gleich  $Z$  („nackter“ Kern), sondern gleich Eins (oder Zwei). Im Anfangsstadium der Beschleunigung, wo das Problem der Injektion allein wesentlich ist, erfolgt also die Beschleunigung für Ionen leichter als für Protonen [siehe (44)]. Möglicherweise ist dies wesentlich zur Erklärung der Tatsache, daß Kerne in den Quellen der kosmischen Primärstrahlung leichter erzeugt werden als Protonen (vergleiche § 2). Unter diesem Gesichtspunkt kann auch der Umstand von gewisser Bedeutung sein, daß nach einigen Angaben die Supernovae verhältnismäßig arm an Wasserstoff sind [siehe (1)].

#### § 4: Bemerkungen zur Theorie des Ursprungs der kosmischen Strahlung

a) Einige Folgerungen aus den experimentellen Daten. Kritik der Hypothese des solaren Ursprungs der kosmischen Strahlung

Auf Grund der vorhandenen experimentellen Daten und Überlegungen, die in den §§ 2 und 3 dargelegt wurden, kann man folgende Schlußfolgerungen ziehen:

1. Die kosmischen Elektronen mit Energien von  $10^8$  bis  $10^9$  eV sind in der Galaxis etwa wie das verdünnte interstellare Gas verteilt, d. h. sie bilden



ein quasisphärisches Untersystem mit einem Radius  $R \sim 3 \cdot 10^{22} \text{ cm} \approx 10000 \text{ Parsec}$ . Die primären Quellen der kosmischen Strahlung liegen aller Wahrscheinlichkeit nach im Gebiet der Ebene der Galaxis (einer Schicht mit einer Dicke von etwa 100 Parsec). In die von dieser Ebene weiter entfernten Gebiete dringen die Teilchen durch Diffusion im interstellaren Gas ein. In der Tat ist während der Lebensdauer der Elektronen  $T \sim 4 \cdot 10^8 \text{ Jahre} \approx 10^{16} \text{ sec}$  nach (35) die Diffusionsstrecke  $L \sim \sqrt{lct} \sim 2 \cdot 10^{13} \sqrt{l} \sim R \sim 3 \cdot 10^{22} \text{ cm}$  bei  $l \sim 10^{18} \text{ cm}$ . Unter Berücksichtigung der Ungenauigkeiten der Abschätzung steht der gewonnene Wert  $l$  mit anderen astrophysikalischen Daten im Einklang. Die räumliche Verteilung der Protonen muß ähnlich sein wie die der Elektronen, da die entsprechenden Lebensdauern ähnlich sind. Die Kerne dagegen müssen ein etwas stärker abgeflachtes Untersystem bilden (wir erinnern daran, daß die Lebensdauer etwa für Eisenkerne 25mal kleiner ist als die für Protonen). Dasselbe gilt für die schnellen Elektronen ( $E > 10^9 \text{ eV}$ ), so daß in der Ebene der Galaxis also eine gewisse Konzentrierung der schnellen Elektronen herrschen muß. Dieser Umstand ist einer Nachprüfung durch radioastronomische Methoden zugänglich (19).

2. Das Vorhandensein von Li-, Be- und B-Kernen in der kosmischen Strahlung an der Erde zeugt davon, daß die Weglänge der kosmischen Protonen, welche die Erde erreichen, im Mittel nicht weniger als 5 bis  $10 \text{ g/cm}^2$  interstellaren Wasserstoffs ausmacht (Flugdauer  $T \gtrsim 3 - 6 \cdot 10^7 \text{ Jahre}$ ). Am wahrscheinlichsten ist, wie insbesondere aus dem vorhergehenden Punkt 1 folgt, daß die kosmische Strahlung in der Galaxis mehr oder weniger gleichförmig verteilt ist. In diesem Fall ist das mittlere „Alter“ der Teilchen, die die Erde erreichen, von der Größenordnung ihrer Lebensdauer<sup>1)</sup>, die für Protonen 25mal größer ist als für Eisenkerne ( $T_{\text{pr}} \sim 4 \cdot 10^8 \text{ Jahre}$ ,  $T_{\text{Fe}} \sim 1,6 \cdot 10^7 \text{ Jahre}$ ). Im Primärstrom an der Erde ist die Konzentration der Eisenkerne etwa um den Faktor  $3,5 \cdot 10^3$  geringer als die der Protonen, während ihre in den Quellen erzeugte Menge nur um einen Faktor  $\xi \sim 3,5 \cdot 10^3$   $T_{\text{Fe}}/T_{\text{pr}} \sim 150$  kleiner sein kann als die der Protonen. In Wirklichkeit ist  $\xi$  noch kleiner, da ein Teil der Protonen und  $\alpha$ -Teilchen in der kosmischen Strahlung durch Zerfall komplizierterer Kerne entstanden sein muß. Demgegenüber ist die Konzentration der Eisenkerne im ganzen Weltall im Mittel um einen Faktor von etwa  $4 \cdot 10^4$  geringer als der des Wasserstoffs. Wir kommen also zu dem Schluß, daß in den Quellen die Kerne mit bedeutender größerer Effektivität erzeugt werden als die Protonen (falls die chemische Zusammensetzung des Gases in der Quelle mit der mittleren übereinstimmt, so muß die Wahrscheinlichkeit für die Beschleunigung etwa eines Eisenkerns mindestens um etwa  $10^3$  größer sein als die Wahrscheinlichkeit für die Beschleunigung eines Protons). Berücksichtigt man die ungeheure Menge von Elektronen in den Quellen, deren Konzentration in der kosmischen Strahlung mit der Protonenkonzentration vergleichbar ist (siehe § 1), beachtet man ferner die Möglichkeit einer Entstehung von Elektronen im interstellaren Raum bei Kernstößen, so kommt man zu dem Schluß, daß die Elektronen

1) Würden die Teilchen vorwiegend in der Nähe des Sonnensystems erzeugt und könnten dieses Gebiet verlassen, so könnte das mittlere Alter der kosmischen Protonen und der leichten Kerne gleich sein, und zwar wegen des oben Ausgeführten etwa 5 bis  $10 \text{ g/cm}^2$ .



mit einer Effektivität erzeugt werden, die jedenfalls nicht größer ist als die für die Protonen.

3. Bei Energien  $E \lesssim 3 \cdot 10^{10}$  eV/Nukleon stimmen die Spektren von Protonen und Kernen überein ( $\gamma \approx 2$ ), was für ihren gemeinsamen Ursprung spricht. Für Elektronen ist  $\gamma \approx 3$ ; jedoch bedeutet dies, wie in § 2 gezeigt, daß in den primären Quellen auch für Elektronen  $\gamma \approx 2$  ist. Alle Komponenten der kosmischen Strahlung werden also mit dem gleichen Spektrum mit  $\gamma \approx 2$  erzeugt. Wo erfolgt diese Erzeugung? Im interstellaren Raum kann, da eine relativ hohe Injektionsenergie erforderlich ist, nur die weitere Beschleunigung der Teilchen, nicht aber ihre primäre Beschleunigung erfolgen. Sind die Quellen gleichmäßig im Raum verteilt, so hat das Spektrum der beschleunigten Teilchen die Form (40), und, wie in § 3 gezeigt wurde, kann die interstellare Beschleunigung nur für Energien  $E \gtrsim 10^{10} - 10^{11}$  eV wesentlich sein. Ist die interstellare Beschleunigung wesentlich, so muß sich das Spektrum der Kerne stark von dem der Protonen unterscheiden, für die in diesem Fall bei den höchsten Energien  $\gamma \approx 2,7 - 3,0$  sein muß. Nach einer Reihe von Überlegungen (siehe § 3) ist es wahrscheinlicher, daß die interstellare Beschleunigung gar nicht wirksam ist und daß das Spektrum vollständig durch die primären Quellen bestimmt wird. In diesem Fall ist es möglich, daß für Protonen und für Kerne hoher Energie  $\gamma \approx 2,7$  oder daß sogar für Kerne  $\gamma \approx 2,7$  und für Protonen  $\gamma$  noch größer ist (bei interstellarer Beschleunigung ist umgekehrt  $\gamma_{\text{kern}} > \gamma_{\text{prot}}$ ). Eine gewisse Zunahme des Exponenten beim Übergang zu hohen Energien kann nicht nur auf der Änderung der Erzeugungsbedingungen in der Quelle, sondern auch auf der Rolle der Teilchendiffusion aus der Galaxis hinaus beruhen. Bei  $E \sim 10^{15}$  bis  $10^{17}$  eV ist nämlich der Krümmungsradius bei  $H \sim 10^{-5}$  von der Größenordnung  $r \sim 3 \cdot 10^{17} - 3 \cdot 10^{19}$ , die effektive freie Weglänge  $l$  wächst, und die Abwanderung der Teilchen aus der Galaxis wird beschleunigt, was zu einer Zunahme von  $\gamma$  mit wachsender Energie führt. Wahrscheinlicher ist jedoch, daß allein die Eigenschaften der Quellen bestimmend sind.

4. Die Frage nach der Natur der Quellen der kosmischen Strahlung wird etwas weiter unten erörtert werden. Hier weisen wir auf gewisse Forderungen an diese Quellen hin, die aus den experimentellen Daten hervorgehen. Die Energiedichte der kosmischen Teilchen in der Galaxis beträgt etwa  $1 \text{ eV/cm}^3$  (vergleiche die Einleitung), das Volumen, das die Galaxis einnimmt, ist

$V \sim \frac{4\pi}{3} R^3 \sim 10^{68} \text{ cm}^3$ , und die Gesamtenergie der kosmischen Strahlung ist demnach etwa  $W \sim 10^{68} \text{ eV}$ . Da die Zusammensetzung der kosmischen Strahlung nach etwa  $T \sim 4 \cdot 10^8$  Jahren erneuert wird, erhalten wir für die Intensität der Quellen kosmischer Strahlung  $W/T \sim 10^{52} \text{ eV/sec} \approx 10^{40} \text{ erg/sec}$ . Dieser Wert ist wahrscheinlich um eine bis zwei Größenordnungen zu hoch, da die maximalen Werte für Energiedichte und Volumen benutzt wurden; es ist also

$$\frac{W}{T} \sim 10^{38} \div 10^{40} \frac{\text{erg}}{\text{sec}}. \quad (45)$$

Eine noch gröbere Abschätzung für die Anzahl der erzeugten Teilchen erhält man hieraus durch Division durch die mittlere Energie der kosmischen

Teilchen  $\bar{E} \sim 10^9$  eV: in der Galaxis müssen  $W/T\bar{E} \sim 10^{41} - 10^{43}$  Teilchen pro Sekunde erzeugt werden.

Oben sind wir von der Voraussetzung eines Ursprungs der kosmischen Strahlung „in der Ferne“ ausgegangen, d. h. davon, daß die Verteilung der kosmischen Strahlung in der Galaxis, zumindest in ihrem größeren Teil, ungefähr gleichförmig ist. Zugunsten dieser Annahme sprechen einige Daten, die zum Teil schon erwähnt wurden. Es gibt aber auch eine andere Hypothese, welche die Entstehung der kosmischen Strahlung mit der Sonne oder den uns nächsten Sternen verknüpft (10, 11, 13, 43). Der Unterschied zwischen den beiden Hypothesen ist natürlich grundsätzlicher Art. Wir müssen deshalb auf die Theorie des solaren (oder in der Umgebung der Sonne stattfindenden) Ursprungs der kosmischen Strahlung näher eingehen und klären, in welchem Grade sie Beachtung verdient.

Nach der Hypothese des solaren Ursprungs der kosmischen Strahlung (10, 11) werden diese in der Sonne oder in ihrer Nähe erzeugt [in (11) wird angenommen, daß die Beschleunigung innerhalb der Erdbahn erfolgt] und durch das Magnetfeld in einem Volumen vom Radius  $R$  zusammengehalten. Hierbei treffen natürlich die Teilchen nicht unmittelbar von der Sonne auf die Erde auf, sondern aus dem gesamten Gebiet, in dem sie nach ihrer Beschleunigung in der Umgebung der Sonne angesammelt werden. Zugunsten dieser Hypothese gibt es im wesentlichen ein Argument: es ist experimentell festgestellt worden, daß während starker Sonneneruptionen manchmal kosmische Strahlung entsteht; in geringerer Menge entsteht kosmische Strahlung in der Sonne (oder in ihrer Umgebung) wahrscheinlich nicht nur bei Eruptionen, sondern auch im Zusammenhang mit anderen Vorgängen [Flecken, Protuberanzen usw.; siehe (1, 2, 51)]. Ein anderes Argument zugunsten des solaren Ursprungs der kosmischen Strahlung besteht darin, daß im Fall ihres galaktischen Ursprungs die Energie, die bei der Bildung der kosmischen Strahlung aufzuwenden ist, nur etwa  $10^4$  mal kleiner ist als die Energie, die sämtliche Sterne als Licht ausstrahlen<sup>1)</sup>, was als unwahrscheinlich angesehen wird (10). Diese Behauptung ermangelt aber unserer Ansicht nach jeder Begründung. Bei den Supernovaausbrüchen ist die Energie, die zur Beschleunigung kosmischer Teilchen aufzuwenden ist, vergleichbar mit der als Licht emittierten Energie (siehe § 4b). Hieraus und aus anderen Überlegungen kann man mit Sicherheit schließen, daß der Übergang von etwa  $10^{-4}$  Teilen der von den Sternen in Form von Licht emittierten Energie in Energie der kosmischen Strahlung durchaus möglich ist und daß hiergar keine Schwierigkeiten liegen. Was die Erzeugung von Teilchen durch die Sonne anbelangt, so hat man experimentell nur Teilchen mit einer Energie von

<sup>1)</sup> Die Energiedichten der gewöhnlichen und der kosmischen Strahlung in der Galaxis sind etwa von gleicher Größenordnung. Die kosmischen Teilchen haben eine Lebensdauer von  $4 \cdot 10^8$  Jahren, während das Licht sich etwa  $R/c \sim 10^{12}$  sec  $\approx 3 \cdot 10^4$  Jahre in der Galaxis aufhält ( $R$  ist der Durchmesser der Galaxis). Hieraus folgt, daß die Energie, die zur Aufrechterhaltung der Intensität der kosmischen Strahlung erforderlich ist, um  $4 \cdot 10^8/3 \cdot 10^4 \sim 10^4$  mal kleiner ist als die Energie, die in Form von Licht emittiert wird. In der Hypothese des solaren Ursprungs gibt es kosmische Strahlung nur in einem verhältnismäßig kleinen Gebiet um die Sonne, und der Anteil der Energie, der zu ihrer Erzeugung nötig ist, verringert sich also stark.

etwa  $10^9$  eV beobachtet. Es gibt also keinen unmittelbaren Grund für die Annahme, daß die Sonne Teilchen auf höhere Energien beschleunigen kann. Ferner beträgt in einem Feld  $H \sim 10^{-5}$  der Krümmungsradius für ein Teilchen mit  $E \sim 10^{14}$  eV nicht weniger als  $3 \cdot 10^{16}$  cm; der Durchmesser der Umgebung der Sonne, in der die kosmische Strahlung zusammengehalten wird, beträgt ebenfalls etwa  $3 \cdot 10^{16}$  [siehe (II) und weiter unten]. Hieraus geht hervor, daß Teilchen mit  $E \geq 10^{14}$  eV sicherlich nicht solarer Herkunft sein können; ihr Spektrum aber bildet eine stetige Fortsetzung des Spektrums für Energien unter  $10^{14}$  eV, was im Rahmen der Hypothese des solaren Ursprungs zumindest äußerst seltsam ist. Gegen die solare Hypothese sprechen auch die radioastronomischen Daten, die davon zeugen, daß kosmische Strahlung auch weit außerhalb der Grenzen des Sonnensystems, im interstellaren Raum und in einzelnen Nebeln vorhanden ist (siehe § 1). Unseres Erachtens gibt es also kein einziges Argument zugunsten der Theorie des solaren Ursprungs der kosmischen Strahlung, während eine ganze Reihe von Tatsachen dagegen spricht.

Diese Schlußfolgerung gewinnt noch bedeutend an Überzeugungskraft, wenn man das Problem der Existenzbedingungen einer „Wolke“ kosmischer Strahlung in der Umgebung der Sonne eingehend erörtert. Zwei Möglichkeiten sind denkbar: der Radius des entsprechenden Gebiets  $R$  kann entweder von der Größenordnung des Radius der Erdbahn  $R_\odot$  sein oder aber bedeutend größer. Im ersten Fall verschwinden die kosmischen Teilchen vorwiegend durch Stöße mit den Planeten und haben eine Lebensdauer von etwa 5000 Jahren, d. h. ungefähr  $10^{11}$  sec (52). Die Gasdichte im Sonnensystem ist kleiner als  $10^{-22}$  g/cm<sup>3</sup>, und folglich durchlaufen die Teilchen während ihrer Lebensdauer einen Weg von weniger als  $10^{11} \cdot 3 \cdot 10^{11} \cdot 10^{-22} \sim 0,3$  g/cm<sup>2</sup>, während für die Bildung von Li, Be und B notwendig ist, daß die Weglänge größer ist als 5 bis 10 g/cm<sup>2</sup>. Dieses Argument sowie noch überzeugendere Abschätzungen<sup>1)</sup>, die auf der Forderung, daß die kosmische Strahlung auf der Erde keine Anisotropie haben darf (II), und auf der Berücksichtigung der Bilanz der Teilchenzahl (47) beruhen, führen zu dem Schluß, daß  $R \gg R_\odot$  und konkret  $R \sim 10^{16} \div 10^{17}$  cm ist. Wir führen diese Abschätzung von  $R$  durch, indem wir von den Betrachtungen über die Teilchenbilanz ausgehen.

Die Intensität der kosmischen Strahlung auf der Erde beträgt  $I \sim 0,3$  Teilchen pro cm<sup>2</sup> sec und Raumwinkeleinheit, der mittlere Strom kosmischer Strahlung von der Sonne, der die Erde unmittelbar erreicht,  $I_\odot \Delta\omega \approx 7 \cdot 10^{-4} \pi I$  [siehe (47)] ( $I_\odot$  ist die Intensität der solaren kosmischen Strahlung und  $\Delta\omega$  der Raumwinkel, unter dem die Sonne von der Erde aus erscheint). Die Dichte der kosmischen Strahlung in dem Gebiet, in dem sie sich ansammelt (der Radius dieses Gebietes sei  $R$ ), ist von der Größenordnung  $N \sim \frac{4\pi}{c} I$ , und ihre Gesamtmenge beträgt  $\frac{4\pi}{c} I \frac{4\pi}{3} R^3$ . Diese Menge muß

<sup>1)</sup> Diese Bemerkung über die Menge des von Teilchen durchdrungenen Gases kann nicht entscheidend sein, da die Dichte des Staubes im Sonnensystem wahrscheinlich etwas größer ist als die Gasdichte und da es somit möglicherweise gelingen würde, das Auftreten der erforderlichen Anzahl Li-, Be- und B-Kerne zu erklären.



die Sonne während der Lebensdauer  $T$  der Teilchen liefern, also

$$\frac{4\pi}{3} R^3 \frac{4\pi}{c} I = I_{\odot} \Delta \omega T 4\pi R_{\odot}^2. \quad (46)$$

Setzen wir die angegebenen Werte ein, so erhalten wir

$$R \sim 0,1 \sqrt[3]{c T K_{\odot}^2}. \quad (47)$$

Wegen  $R_{\odot} = 1,5 \cdot 10^{13}$  cm erhalten wir bei  $T \sim 5000$  Jahre aus (47)  $R \sim 10^{15}$  cm, während bei der Abschätzung der Zeit  $T$  angenommen wurde, daß  $R \sim R_{\odot}$  ist. Es ist also  $R \gg R_{\odot}$ . In diesem Fall ist aber die Zeit  $T$  die Lebensdauer der Teilchen bei der Bewegung im interstellaren Raum, also  $T \sim 4 \cdot 10^8$  Jahre oder vielleicht  $T \sim 4 \cdot 10^7$  Jahre, da in dem uns interessierenden Gebiet wahrscheinlich  $n \sim 1$  und nicht  $n \sim 0,1$  ist. Hieraus folgt  $R \sim 3 \cdot 10^{16}$  cm  $\sim 0,01$  Parsec.

Bei dieser Abschätzung wurde offenbar vorausgesetzt, daß die kosmischen Teilchen das betrachtete Gebiet nicht verlassen und daß ihre Zahl sich nur durch Kernstöße verringern kann (oder durch Strahlungsverluste im Fall der Elektronen). Damit aber die Teilchen in einem Gebiet mit  $R \sim 3 \cdot 10^{16}$  cm zusammengehalten werden können, sind sehr rigorose Bedingungen notwendig. In einem homogenen Magnetfeld treten die Teilchen praktisch sofort aus dem betrachteten Gebiet aus, und zwar in Richtung der Kraftlinien des Feldes. Ist das Feld inhomogen und erfolgt eine Diffusion, so läßt sich bei irgendeiner vernünftigen Annahme über den Diffusionskoeffizienten ebenfalls ein starker Abfluß von Teilchen nicht verhindern. In der Tat kann die freie Weglänge (bezogen auf die Streuung der Teilchen durch das Magnetfeld) nicht kleiner sein als etwa  $10^{13}$  cm. Es genügt zu sagen, daß der Krümmungsradius bei  $H \sim 10^{-5}$  und  $E \sim 10^{10}$  eV etwa  $3 \cdot 10^{12}$  cm beträgt, während die freie Weglänge für Atome interstellaren Wasserstoffs bei  $n \sim 1$  sogar  $10^{14} - 10^{15}$  cm beträgt. Ein Magnetfeld, das bei  $R > R_{\odot}$  keine Rolle spielt (bei  $R > R_{\odot}$  ist es kleiner als  $10^{-6}$  Oersted), ganz zu schweigen vom Magnetfeld der Sonne selbst, kann sich auf Abständen von weniger als  $10^{13}$  cm nicht stark ändern. Wahrscheinlicher ist sogar, wie aus astrophysikalischen Daten hervorgeht, daß sich das Feld erst auf Abständen von  $10^{18} - 10^{19}$  cm stark ändert. Verwenden wir den minimalen Wert von etwa  $10^{13}$  cm, so erhalten wir für den Diffusionskoeffizienten

$$D \sim \frac{cl}{3} \sim 10^{23} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1},$$

und die Strecke  $R$  wird in einer Zeit

$$t \sim \frac{R^2}{6D} \sim \frac{(3 \cdot 10^{16})^2}{6 \cdot 10^{23}} \sim 10^9 \text{ sec} \sim 30 \text{ Jahre}$$

durchlaufen.

Die Theorie des solaren Ursprungs der kosmischen Strahlung kann also nur ernstlich in Erwägung gezogen werden, wenn das Magnetfeld in einem Gebiet mit einem Durchmesser von etwa  $10^{16} - 10^{17}$  cm um die Sonne ringförmigen



Charakter hat, d. h. wenn die magnetischen Feldlinien geschlossen sind, wie ALFVÉN auch annahm (11). Eine solche Annahme ist aber sehr folgenscher, hat keinerlei reale Begründung und wird nur mit dem Zweck angestellt, die Theorie des solaren Ursprungs der kosmischen Strahlung zu retten. Bedenken wir dies und alle übrigen Betrachtungen, die oben durchgeführt wurden, so können wir uns der Ansicht nicht verschließen, daß die Hypothese des solaren Ursprungs der kosmischen Strahlung völlig unbegründet ist und zumindest gegenwärtig in keiner Weise mit der Hypothese des galaktischen Ursprungs der kosmischen Strahlung wetteifern kann. Unsere Bemerkungen beziehen sich im wesentlichen auch auf die Variante der Theorie des Ursprungs der kosmischen Strahlung, die von J. P. TERLEZKI und A. A. LOGUNOW vorgeschlagen wurde (43). In (43) wird angenommen, daß die Beschleunigung im interstellaren Raum erfolgt, wobei  $\alpha T \gg 1$  ist [siehe (40)]; damit der Exponent  $\gamma$  nicht gleich Eins ist, wie aus (40) mit  $\alpha T \gg 1$  folgen würde, sondern in Übereinstimmung mit dem Experiment nahezu 2,5 wird, wird in (43) die Verteilung der kosmischen Strahlung als räumlich inhomogen vorausgesetzt. Ist dann der Diffusionskoeffizient proportional der Energie, so werden die schnelleren Teilchen zuerst aus dem Gebiet in der Umgebung der primären Quellen der kosmischen Strahlung heraustreten, und in diesem Gebiet ist  $\gamma \approx 2,5$ . Hierbei müssen sich die Quellen in einer Entfernung von  $R \ll$

$2 \sqrt{\frac{\beta}{\alpha} (E - E_0)}$  vom Beobachter befinden, wobei  $E$  die Teilchenenergie,  $E_0$  ihre Anfangsenergie,  $\alpha$  der Koeffizient in der Gleichung (36) und der Diffusionskoeffizient  $D = \beta E$  ist. Ferner wird in (43) gesetzt  $\alpha = 2 \cdot 10^{-13}$ ,  $T = 2 \cdot 10^{15}$  (d. h.  $\alpha T = 400$ ),  $\beta \approx c/3 eH$  oder  $D \sim cE/3 eH = cr/3$ , wobei  $r = E/eH = E(\text{eV})/300 H$  der Krümmungsradius im Magnetfeld ist. Hieraus folgt bei  $E \sim 10^{10} \text{ eV} \gg E_0$  im Feld  $H \sim 10^{-5}$   $R \ll 2 \sqrt{D/\alpha} \sim 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}$  und im Feld  $H \sim 10^{-6}$   $R \ll 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}$ . Selbst wenn man für  $\alpha$  einen Wert  $10^{-15}$  annimmt (siehe weiter unten), wird die Länge  $R$  von der Größenordnung oder noch kleiner als der Abstand bis zu den nächsten Sternen, der etwa 1,3 Parsec  $\approx 4 \cdot 10^{18} \text{ cm}$  beträgt. Es ist also klar, daß es sich in (43) im wesentlichen um eine Theorie des solaren Ursprungs der kosmischen Strahlung handelt, vielleicht mit zusätzlicher Berücksichtigung der Strahlung einiger nächster Sterne, unter denen bekanntlich keine Sterne mit besonders anomalen Eigenschaften (Novae, Magnetsterne usw.) sind. Wie uns scheint, sind sämtliche erwähnten in der Arbeit (43) getroffenen Voraussetzungen entweder unbegründet oder unzutreffend. Im § 2 wurde angedeutet, daß der Wert  $\alpha = 2 \cdot 10^{-13}$  unzutreffend ist, da hierbei schnelle Elektronen vorhanden sein müßten [wie aus der Arbeit (39) hervorgeht und unter Benutzung der Formel (30) leicht zu zeigen ist, beeinflußt eine Berücksichtigung des inversen COMPTONEffekts für die Sonnenstrahlung bei  $R \gg R_\odot$  diese Schlußfolgerung nicht]. Selbst in einem Feld  $H \sim 10^{-5}$  (es ist dabei  $R \ll 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}$  bei  $\alpha \sim 10^{-15}$ ) kann die Größe  $\alpha$  nicht größer sein als  $5 \cdot 10^{16} - 10^{15} \text{ sec}^{-1}$  (siehe Tabelle III). Aber auch bei  $\alpha = 10^{-15}$  ist der Parameter  $\alpha T = 2$ , während die Bedingung  $\alpha T \gg 1$  praktisch nur bei  $\alpha T > 5 - 10$  als erfüllt angesehen werden kann. Man kann die Situation nur durch Vergrößerung des Wertes  $T$  retten, die in der Umgebung des Sonnensystems kaum gerecht-

fertigt ist (der angenommene Wert  $T = 2 \cdot 10^{15}$  entspricht einer Dichte  $n \sim 1$ ). Ferner sehen wir keinen Grund, die freie Weglänge für die Streuung  $l$  als ungefähr gleich  $r$  zu betrachten, wie in (43) angenommen wird [wie oben gesagt, ist in (43)  $D \sim cl/3 \sim cr/3$ ]. Der Fall  $l \sim r$  tritt ein bei der Streuung an einem magnetischen Dipol [siehe (1)], wenn das Homogenitätsgebiet des Feldes sehr viel kleiner ist als der Krümmungsradius. Bei  $E \sim 10^{10}$  eV ist jedoch  $r \sim 3 \cdot 10^{12}$  cm, und das Feld kann, wie oben gesagt, nicht in kleineren Abständen wesentlich inhomogen sein, sondern ist nach allen Angaben eher sogar noch auf Abständen von etwa  $10^{18} - 10^{19}$  cm homogen. Die Annahme einer Proportionalität des Diffusionskoeffizienten  $D$  mit der Teilchenenergie  $E$  ist also völlig unbegründet, insbesondere in einem so großen Energieintervall.

Außer den erwähnten Schwierigkeiten sowie den ebenfalls angedeuteten Argumenten radioastronomischer Art gegen jede Theorie des solaren Ursprungs der kosmischen Strahlung genügt die Theorie (43) noch nicht einmal der verbindlichen Forderung des Vorhandenseins einer Bilanz der Teilchenzahl. In der Tat ist die Anzahl der Teilchen, die das betrachtete Gebiet um

die Sonne verlassen,  $Y \sim 4\pi R^3 \frac{DN}{R}$ , denn der Diffusionsstrom ist  $j = -D\Delta N \sim \frac{DN}{R}$ , wobei  $R$  eine charakteristische Abmessung und  $N$

die Teilchenkonzentration ist. Nehmen wir  $D$  zu etwa  $cr/3 \sim 10^{23}$  (bei  $E \sim 10^{10}$  eV),  $R$  zu etwa  $10^{18}$  cm und  $N$  zu etwa  $10^{-18}$  an, so erhalten wir einen Teilchenstrom von  $Y \sim 10^{32}$  Teilchen/sec. Von der Sonne geht ein Teilchenstrom  $Y_{\odot} \sim 4\pi R_{\odot}^2 I_{\odot} \Delta\omega \sim 10^{24}$  Teilchen/sec aus (siehe oben). Die Sonne liefert also um 8 Größenordnungen weniger kosmische Teilchen, als zur Aufrechterhaltung der Bilanz notwendig sind. Selbst wenn man sich Mühe gibt, den Bereich, der von kosmischer Strahlung erfüllt ist, bis auf einen Wert  $R \sim 10^{19}$  cm zu erweitern und den Anteil einiger nächster Sterne berücksichtigt, ändert sich die Lage nicht, da diese Sterne durch nichts besonders bemerkenswert sind und gar kein Grund zu der Annahme vorhanden ist, daß sie kosmische Strahlung um viele Größenordnungen stärker emittieren als die Sonne. Ergänzt man dagegen das Schema (43) durch die Annahme eines ringförmigen Feldes, so können die Teilchen das Gebiet um die Sonne nicht mehr verlassen, gleichzeitig wird aber ihr Spektrum nun durch den Exponenten  $\gamma = 1$  gekennzeichnet. Infolgedessen sehen wir keine Möglichkeit, die Variante der Theorie des solaren Ursprungs der kosmischen Strahlung, die in (43) vorgeschlagen wird, zu retten. Die negative Schlussfolgerung über die Hypothese des solaren Ursprungs der kosmischen Strahlung bleibt also vollständig in Kraft.

Das bedeutet selbstverständlich nicht, daß die kosmische Strahlung, die von der Sonne stammt, ohne Interesse ist<sup>1)</sup>. Im Gegenteil verdient die Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Sonnenaktivität und kosmischer Strahlung eingehende Beachtung. Innerhalb der Theorie des galaktischen Ursprungs der kosmischen Strahlung ist aber die Erzeugung schneller Teil-

<sup>1)</sup> Im Fall der Sonne und auch der übrigen Sterne kann nicht nur die Erzeugung von geladenen Teilchen, sondern auch von Neutronen bedeutungsvoll sein (siehe I, 54).

ehen durch die Sonne von zweitrangiger Bedeutung und nur in der Nähe der Sonne sowie insbesondere auf der Erde wesentlich. In der allgemeinen Bilanz der Bildung und Vernichtung kosmischer Teilchen in der Galaxis ist der Beitrag nicht nur der Sonne, sondern auch aller  $10^{11}$  galaktischen Sterne verschwindend gering, falls diese ebenso emittieren wie die Sonne. In der Tat müssen in der Galaxis  $10^{41} - 10^{43}$  Teilchen/sec entstehen<sup>1)</sup>; indessen liefert die Sonne  $10^{24}$  Teilchen/sec, und die  $10^{11}$  Sterne vom Sonnentyp geben im ganzen nur  $10^{35}$  Teilchen/sec, also mindestens 6 Größenordnungen weniger als notwendig.

### b) Supernovae und Novae als vermutliche Quellen der kosmischen Strahlung

Sterne vom Typ der Sonne können, wie gerade gezeigt, nicht die primären Quellen kosmischer Strahlung in der Galaxis sein. Diese Quellen müssen irgendwelche besonderen Objekte sein, die wahrscheinlich im Hinblick auf ihre sehr anomalen Eigenschaften wenig zahlreich sind, dann aber erst recht äußerst intensiv sein müssen. Dies sind ungefähr die Überlegungen, die schon vor langer Zeit zu der Hypothese der Erzeugung der kosmischen Strahlung bei Supernovaausbrüchen führten [siehe (53)]. Bis in die letzte Zeit hinein wurde diese Hypothese jedoch durch nichts als durch die weiter unten ausgeführten rein energetischen Betrachtungen gestützt, die ohne weitere Untersuchungen nicht als überzeugend gelten können. In § 1 wurde die Änderung der Situation infolge der Entwicklung der Radioastronomie bereits angedeutet. Aus radioastronomischen Daten geht hervor, daß infolge eines Supernovaausbruchs in ihrer expandierenden Hülle relativistische Elektronen entstehen, und es besteht aller Grund zu der Annahme (siehe § 3), daß kosmische Protonen und Kerne darin in nicht geringerer Menge enthalten sind. Die experimentellen Daten weisen also unmittelbar auf die Möglichkeit einer Erzeugung kosmischer Teilchen bei Supernovaausbrüchen hin, während ähnliche Hinweise bei Sternen anderer Typen nicht vorhanden sind. Die Hypothese der Supernovae als Quellen primärer kosmischer Strahlung ist also sehr wahrscheinlich und verdient ernsteste Beachtung (1, 33, 34).

Wir erörtern diese Hypothese eingehender.

Sind die Supernovae imstande, die Energieerzeugung zu gewährleisten, die zur Aufrechterhaltung der beobachteten Intensität der kosmischen Strahlung

<sup>1)</sup> Diese Abschätzung der Anzahl der Teilchen, die in der Galaxis erzeugt werden müssen, wurde weiter oben [siehe (45) und folgende] ohne Berücksichtigung des Diffusionsstroms der Teilchen aus der Galaxis hinaus durchgeführt. Es ist also von Bedeutung, hervorzuheben, daß eine Berücksichtigung der Diffusion auf die Größenordnung unserer Abschätzung nicht von Einfluß ist: der Diffusionsstrom aus der Galaxis beträgt bei  $l \sim 10^{18} - 10^{19}$  cm,  $R \sim 3 \cdot 10^{-22}$  cm und  $N \sim 10^{10}$  etwa  $Y \sim 4\pi R^2 \frac{DN}{R} \sim 4\pi R \frac{cl}{3} N \sim 3 \cdot 10^{41} - 3 \cdot 10^{43}$ . Diese Abschätzung zeigt gleichzeitig, daß bei genauerer Analyse eine Berücksichtigung der Teilchendiffusion aus der Galaxis hinaus notwendig ist.



notwendig ist, d. h. können sie im Mittel  $10^{38} - 10^{40}$  erg/sec in Form von kosmischer Strahlung abgeben? Bei Supernovaausbrüchen werden im sichtbaren Gebiet  $10^{49} - 10^{50}$  erg emittiert; die Energie, die in Form kinetischer Energie frei wird, ist um eine Größenordnung kleiner. Supernovae explodieren in unserer Galaxis im Mittel einmal in 300 Jahren  $\approx 10^{10}$  sec, ihre mittlere Energieproduktion beträgt also nicht weniger als  $10^{39} - 10^{40}$  erg/sec. Hieraus geht hervor, daß die Supernovae durchaus in der Lage sind, die notwendige Energieergänzung der kosmischen Strahlung zu gewährleisten, wenn hierzu ebenso viel Energie aufgewandt wird, wie in Form von Licht oder selbst in Form von kinetischer Energie der expandierenden Hülle frei wird. Auf jeden Fall genügt die Energieproduktion, und Widersprüche ergeben sich offenbar nicht. Außerdem kann man, wenn man das Spektrum der Radiostrahlung der Supernovae kennt, das Elektronenspektrum in der Hülle und die mit diesen Elektronen verbundene Gesamtenergie finden. Leider sind die Angaben über das Spektrum von Stier A und Cassiopeia A noch nicht hinreichend genau und vollständig; für Stier A liefert aber eine Abschätzung (34) eine Energie bis zu etwa  $10^{50}$  erg. Selbst wenn diese Zahl um ein bis zwei Größenordnungen zu hoch ist, kann man annehmen, daß infolge der Supernovaausbrüche tatsächlich eine Energie von der Größenordnung der notwendigen Menge in kosmische Strahlung übergeht. Abschätzungen in dieser Richtung (33), die von der Bilanz der Teilchenzahl ausgehen, führen ebenfalls zu einem günstigen Ergebnis (bei einem Ausbruch entstehen bis zu  $10^{52}$  Teilchen, d. h. im Mittel bis zu  $10^{42}$  Teilchen/sec, während in der Galaxis  $10^{41} - 10^{43}$  Teilchen/sec verlorengehen).

Da diese energetische Abschätzung so günstig ausgefallen ist, kann man annehmen, daß nicht nur Supernovae, sondern auch Novae bei ihren Ausbrüchen kosmische Strahlung erzeugen. Die Novae unterscheiden sich offenbar in grundsätzlicher Beziehung nicht von den Supernovae, ihre Energieproduktion beträgt aber nur etwa  $10^{45} - 10^{46}$  erg. Berücksichtigt man, daß in der Galaxis etwa 100 Novae pro Jahr explodieren, so gelangt man zu einer mittleren Energieproduktion von  $3 \cdot 10^{39} - 3 \cdot 10^{40}$  erg/sec. Wenn also bei Novaausbrüchen ebenfalls kosmische Strahlung erzeugt wird, so kann ihr Beitrag wahrscheinlich den der Supernovae sogar übertreffen<sup>1)</sup>.

Die zweite Frage lautet: Können bei einem Ausbruch Teilchen mit der erforderlichen Energie entstehen? Die Antwort hierauf ist schon in § 3 gegeben worden; dort wurde gezeigt, daß bei einem solchen Ausbruch grundsätzlich die Möglichkeit der Beschleunigung von Teilchen (insbesondere Kernen) bis zu den höchsten beobachteten Energien von etwa  $10^{17} - 10^{18}$  eV gegeben ist. Diese Schlußfolgerung wird bestätigt, da die Angaben über das Spektrum der Supernovae für das Vorhandensein von Elektronen mit einer Energie von etwa  $10^{12}$  eV beispielsweise in Stier A sprechen, was für Eisen-

1) Hierbei liegt die Annahme nahe, daß die Novae eine Radiostrahlung abgeben, die um einen Faktor von  $10^3$  bis  $10^4$  schwächer ist als die der Supernovae. Dies entspricht einem Strom bis zu  $F \sim 10^{-22}$  erg/cm<sup>2</sup> sec Hertz für Sterne in einem Abstand von etwa  $10^3$  Parsec. Dieser Wert ist um zwei Größenordnungen kleiner als der für Stier A und liegt an der Grenze der experimentellen Nachweisgrenze. Nähere Novae können eine größere Radiostrahlung abgeben, und die Versuche, die Radiostrahlung von Novae zu entdecken, sind also durchaus begründet und verdienen Beachtung (34).



terne einer Energie von etwa  $10^{17}$  eV entspricht (die Maximalenergie ist nämlich proportional der Ruhmasse [siehe (43)] [vergleiche (36, 34) und § 1]). Günstigen der Hypothese der Erzeugung kosmischer Strahlung durch Supernovae und Novae spricht noch ein interessantes Argument, das von I. S. SCHKLOWSKI stammt (1). Die uns nächste Galaxis, die MAGELLANSchen Wolken, liefert keine merkliche Radiostrahlung, und man kann behaupten, daß ihr Radiostrahlungsvermögen bedeutend kleiner ist als das unserer Galaxis oder des Nebels M 31 (der uns nächsten großen Galaxis in der Andromeda). Andererseits explodierten in den MAGELLANSchen Wolken während jahrzehntelanger Beobachtungen nur 3 Novae, während in unserer Galaxis in derselben Zeit einige Tausend explodierten. Hieraus ergibt sich ganz zwanglos die Schlußfolgerung, daß die MAGELLANSchen Wolken arm an Novae sind (Supernovae explodieren so selten, daß man über sie keine direkten Schlüsse ziehen kann; natürlich müßten auch sie unter dem erörterten Gesichtspunkt in den MAGELLANSchen Wolken anomal selten sein). Wegen der Armut der MAGELLANSchen Wolken an Novae ist die Intensität der kosmischen Elektronen dort gering, und damit ist auch die Radiostrahlung schwach, wovon gerade die Rede war.

Um Mißverständnisse zu vermeiden, erwähnen wir auch, daß ein Supernovaausbruch nicht mit einem Anwachsen der Intensität der kosmischen Strahlung auf der Erde verbunden sein muß. Erstens werden die kosmischen Teilchen lange Zeit beschleunigt, wesentlich länger als die Periode der hellen Explosion; sie verlassen die expandierende Sternhülle offenbar im wesentlichen tausend bis dreitausend Jahre nach der Explosion, wenn sich die Wolke zerstreut. Zweitens beruht die beobachtete Intensität der kosmischen Strahlung auf ungefähr einer Million oder Milliarde Supernovaausbrüchen (die Lebensdauer der Teilchen im interstellaren Raum beträgt etwa  $4 \cdot 10^8$  Jahre, die mittlere Zeit zwischen zwei Explosionen etwa 300 Jahre). Der Beitrag eines einzigen Supernovaausbruchs würde also, selbst wenn sämtliche Teilchen sofort ihre Hülle verließen, nur etwa  $10^{-6}$  der Intensität der beobachteten kosmischen Strahlung ausmachen (diese Situation kann sich nur in dem Ausnahmefall ändern, daß eine Supernova in sehr großer Nähe der Sonne explodiert). Alle diese Ausführungen führen uns zu der Schlußfolgerung, daß die Quellen der kosmischen Strahlung die Supernovae und möglicherweise auch die Novae sind. Diese Hypothese stützt sich auf die radioastronomischen Beobachtungsdaten und steht im Einklang mit allen anderen Tatsachen und allgemeinen Forderungen oder widerspricht ihnen jedenfalls nicht. Kann man infolgedessen behaupten, daß nur der Beitrag der Supernovae und Novae die Intensität der kosmischen Strahlung bestimmt? Diese Frage endgültig zu beantworten ist unmöglich, wenn auch die bejahende Antwort äußerst wahrscheinlich ist. Sterne vom Typ der Sonne (und weniger aktive Sterne) können alle zusammen nicht für mehr als etwa  $10^{-6}$  der Intensität der kosmischen Strahlung verantwortlich sein. Irgendwelche Hinweise darauf, daß stabile Sterne irgendeiner Klasse eine Menge kosmischer Strahlung erzeugen können, die mit der in Supernovae oder Novae entstehenden vergleichbar ist, sind auch nicht vorhanden. Es ist aber selbstverständlich nicht ausgeschlossen, daß in irgendwelchen Sternen oder bei Stößen diffuser Nebel usw. eine Erzeugung einer in der allgemeinen

Bilanz merklichen Menge kosmischer Strahlung erfolgt. Diese Möglichkeit besteht, sie ist jedoch wenig wahrscheinlich, und, was die Hauptsache ist, sie ändert die Situation nicht: die Erzeugung in den Supernovae findet statt, die Erzeugung in den Novae ist äußerst wahrscheinlich, und die hierbei entstehende Menge kosmischer Strahlung ist nach unseren Abschätzungen ausreichend zur Aufrechterhaltung der beobachteten Intensität der kosmischen Strahlung. Es besteht also aller Grund dazu, die Supernovae und Novae als Quellen der kosmischen Strahlung anzusehen und die Theorie des Ursprungs der kosmischen Strahlung auf dieser Grundlage weiter zu entwickeln.

### § 5: Schluß

Nach dem bisher Gesagten ergibt sich folgendes allgemeine Bild der Herkunft und Entwicklung der kosmischen Strahlung. Die kosmischen Teilchen, Elektronen, Protonen und Kerne mit hoher Energie, werden bei Supernova- und wahrscheinlich auch bei Novaausbrüchen erzeugt. Die Beschleunigung erfolgt in der expandierenden turbulenten Hülle, die bei der Explosion des Sterns abgestoßen wird. Der Beschleunigungsmechanismus ist statistisch. Bei diesem Mechanismus können die Teilchen in der Hülle offenbar bis zu den höchsten beobachteten Energien von etwa  $10^{17}$ — $10^{18}$  eV beschleunigt werden, wobei die Energie pro Nukleon in den Kernen gleich der Protonenenergie ist. Die Spektren von Protonen und Kernen müssen, abgesehen von den höchsten Energien, gleichartig sein. Infolge der günstigeren Injektionsbedingungen kann man eine verhältnismäßige hohe Effektivität der Kernbeschleunigung im Vergleich zur Beschleunigung der Protonen erwarten. Alle diese Schlußfolgerungen stehen im Einklang mit dem Experiment. Zur theoretischen Bestimmung des Potenzexponenten  $\gamma$  im Spektrum sind weitere Arbeiten erforderlich, man kann jedoch schon heute sagen, daß das Spektrum in der Tat Potenzcharakter hat und daß der Exponent  $\gamma$  einen Wert zwischen 2 und 3 hat, wie auch experimentell beobachtet. Es ist durchaus möglich (und gewisse Dinge deuten darauf hin, siehe §§ 1, 3), daß bei verschiedenen Explosionen etwas verschiedene Werte von  $\gamma$  herauskommen und daß das beobachtete Spektrum der kosmischen Teilchen eine Mittelung über viele Explosionen darstellt. Das Spektrum der in den Hüllen beschleunigten Elektronen wird im allgemeinen mit dem Spektrum der Protonen und Kerne übereinstimmen. Mit weiterer Ausdehnung und Zerstreuung der Hülle, die aus der Supernova ausgeschleudert worden ist, beginnen die relativistischen Teilchen, die sich in dieser Hülle bewegen, immer schneller in den interstellaren Raum hinauszuwandern, wobei dieser Vorgang praktisch nach etwa 1000 bis 3000 Jahren abgeschlossen ist. Im interstellaren Raum wandern die kosmischen Teilchen umher und „stoßen“ mit den Magnetfeldern, die sich mit dem interstellaren Gas zusammen bewegen, zusammen. Die entsprechende freie Weglänge der Teilchen beträgt  $l \sim 10^{19}$  cm. Die kosmischen Protonen leben in der Galaxis etwa  $4 \cdot 10^8$  Jahre und werden durch ihre Stöße mit interstellaren Protonen stark gebremst. Die Kerne sind kurzlebiger; beispielsweise ist die Lebensdauer der Eisenkerne um einen Faktor 25 kleiner als die der Protonen. Die kosmischen Elektronen leben wie die Protonen etwa  $4 \cdot 10^8$  Jahre (sie verlieren ihre

Energie vorwiegend durch Strahlungsverluste). Während ihrer Lebensdauer können die kosmischen Teilchen mehrere tausend Parsec von der Ebene der Galaxis wegdiffundieren, und infolgedessen bilden sie ein quasisphärisches Untersystem, ähnlich dem Untersystem des verdünnten interstellaren Gases. Bei der Bewegung im interstellaren Raum erfolgt eine Umwandlung der Zusammensetzung der Kernkomponente der kosmischen Strahlung, und es entstehen insbesondere Li-, Be- und B-Kerne. Die Menge dieser Kerne steht im Einklang mit der Annahme, daß ihre mittlere Verweilzeit in der Galaxis durch ihre Lebensdauer im Hinblick auf die Kernstöße bestimmt wird. Das Protonen- und das Kernspektrum an der Erde stimmen, abgesehen von den weichsten Teilchen, die infolge des Abbrechens in hohen Breiten nicht zu beobachten sind, bei nicht allzu hohen Energien mit ihrem Spektrum in den Quellen überein. In bezug auf das Energiegebiet bis zu etwa  $10^{11}$  eV/Nukleon ist diese Schlußfolgerung experimentell bestätigt (die Spektren von Protonen und Kernen stimmen überein, wobei  $\gamma \approx 2$  ist). Bei höheren Energien sind die Spektren von Protonen und Kernen einzeln nicht sicher ermittelt. Deshalb ist es noch nicht ausgeschlossen, daß Teilchen hoher Energie im interstellaren Raum beschleunigt werden. In diesem Fall muß das Kernspektrum mit wachsender Energie bedeutend steiler abfallen als das Protonenspektrum. Wahrscheinlicher ist jedoch, daß die Spektren auch hier durch das Spektrum der erzeugten Teilchen, möglicherweise bei den höchsten Energien durch die zunehmende Diffusionsabwanderung der Teilchen aus der Galaxis (§ 4a) bestimmt werden. Das Spektrum der Elektronen ändert sich bei ihrer Diffusion im interstellaren Raum infolge der Bremsstrahlung in den Magnetfeldern, und der Exponent des Spektrums wird gleich drei, was den radioastronomischen Daten entspricht.

Das skizzierte Bild ist unserer Ansicht nach im allgemeinen durchaus begründet, aber selbstverständlich bedarf eine ganze Reihe von Punkten noch einer Präzision und einer experimentellen Prüfung. Wir zählen die wichtigsten Aufgaben des Experiments auf.

1. Radioastronomische Beobachtungen der allgemein galaktischen Radiostrahlung werden eine Präzisierung der Daten über Menge, Spektrum und räumliche Verteilung der kosmischen Elektronen in der Galaxis ermöglichen. Die Beobachtungen der Radiostrahlung der Supernovae wird nähere Kunde über das Spektrum der Elektronen in den Supernovae, über ihre Menge und ihre räumliche Verteilung in der Hülle geben [zu diesem letzteren Zweck hat man mit Apparaturen mit hohem Winkelauflösungsvermögen zu arbeiten; hierbei ist es zweckmäßig, auch die Polarisierung der Strahlung zu messen (34)]. Die Radiobeobachtungen müssen im Hinblick auf das kontinuierliche Spektrum der Supernovae durch optische Beobachtungen ergänzt werden (Spektrum, Intensität und Polarisierung der Strahlung sind zu bestimmen) (1, 36).

2. Mit Hilfe der Methode der Photoplatten oder unter Benutzung der Daten über die weiten atmosphärischen Schauer muß man versuchen, das Spektrum der primären Kernkomponente der kosmischen Strahlung an der Erde für hohe Energien zu bestimmen. Man hat dann die Möglichkeit, die Frage nach der Effektivität der Teilchenbeschleunigung im interstellaren Raum zu entscheiden. Eine weitere Präzisierung der vorhandenen Daten über die



Zusammensetzung der Kernkomponente bei den bereits untersuchten Energien bis zu  $3 \cdot 10^{10}$  eV/Nukleon ist natürlich ebenfalls von Bedeutung.

3. Zweckmäßig ist auch eine weitere Präzisierung unserer Kenntnis über die Elektronen- und Photonenkomponente der kosmischen Primärstrahlung an der Erde. Wenn man die Genauigkeit der Experimente nur um eine Größenordnung steigert, hat man Aussichten, die primären Elektronen zu entdecken, was äußerst wichtig wäre.

4. Sowohl unter dem Gesichtspunkt des Ursprungs der kosmischen Strahlung als auch vom Standpunkt der Physik der Sonne und des Sonnensystems ist eine weitere Untersuchung des Einflusses der Sonne auf die kosmische Strahlung von Bedeutung (Variation der Intensität, Korrelation mit den Eruptionen und den magnetischen Störungen usw.), ferner eine Klärung des Problems des Abbrechens in hohen Breiten (1, 2, 20, 55).

Die Theorie steht ebenfalls vor einer Reihe von Aufgaben, von denen die wichtigsten folgende sind:

1. Die Entwicklung einer magnetohydrodynamischen Theorie der turbulenten Bewegung und ihre Anwendung auf das interstellare Medium und die Sternhüllen (in erster Linie auf die Hüllen der Supernovae und Novae).

2. Eine weitere Analyse des Problems der Beschleunigung von Teilchen, die sich in einem turbulenten magnetisierten Medium bewegen (vor allem handelt es sich um die statistische Beschleunigung unter Berücksichtigung der Schwankungen). Besonders wichtig ist eine Anwendung der entsprechenden Ergebnisse auf den Fall der Supernovae und Novae mit dem Ziel, das Spektrum der erzeugten kosmischen Strahlung zu bestimmen. Hierher gehört auch das Problem der Injektion, das insbesondere zur Erklärung der hohen Effektivität der Beschleunigung von Kernen gegenüber der von Protonen wichtig ist.

3. Interessant ist auch eine Anzahl weiterer Probleme, die zum Teil eng mit der Deutung der experimentellen Daten zusammenhängen. Wir weisen auf die Frage der Entwicklung der Kerne in der kosmischen Strahlung und die Aufklärung der Zusammensetzung der in den Quellen erzeugten Kerne hin. Ferner muß man herausbekommen, welche Dichte die  $\gamma$ -Strahlung in unserer Galaxis unter Berücksichtigung der  $\gamma$ -Strahlung der übrigen Galaxien hat. Beachtung verdienen auch die Probleme der Antiprotonen und Positronen in der Primärkomponente an der Erde, der Isotropie der kosmischen Strahlung an der Erde im Zusammenhang mit der Rolle des Magnetfeldes im Sonnensystem und seiner Umgebung, des magnetischen Moments des Sonnensystems und des Abbrechens in hohen Breiten [über alle diese Probleme siehe (1)].

Bevor das Problem des Ursprungs der kosmischen Strahlung in jeder Hinsicht als geklärt gelten kann, müssen also noch mehrere wesentliche Punkte erörtert werden. Wie uns scheint, ist jedoch die Hauptsache hier bereits getan, und das oben skizzierte Bild wird kaum noch so grundlegende Änderungen erfahren, wie sie bis in allerletzte Zeit, bis zur Ausnutzung der radioastronomischen Methoden, auf diesem Gebiet erfolgten. Mit der Entwicklung der Radioastronomie und der kosmischen Elektrodynamik war die Frage



nach dem Ursprung der kosmischen Strahlung ein durchaus astrophysikalisches Problem geworden und hatte das Stadium der überwiegend hypothetischen, beobachtungsmäßig unkontrollierbaren Konstruktionen verlassen. Deshalb und bei Berücksichtigung des Fortschritts der Physik der kosmischen Strahlung kann man davon überzeugt sein, daß die weitere Entwicklung der Theorie des Ursprungs der kosmischen Strahlung jetzt schnell vorwärtsschreiten wird.

Übersetzt von H. VOGEL

### Literatur

- (1) Arbeiten der III. Konferenz über Probleme der Kosmogonie: Der Ursprung der kosmischen Strahlung, Verl. d. Ak. d. W. d. UdSSR, 1953.
- (2) Progress in Cosmic Ray Physics, Amsterdam, 1952.
- (3) ALFVÉN, H., Zeits. f. Physik **107**, 579, 1937.
- (4) ALFVÉN, H., Nature **143**, 435, 1939.
- (5) SWANN, W. F. G., Phys. Rev. **43**, 217, 1933.
- (6) ALFVÉN, H., Kosmische Elektrodynamik, Verl. für fremdspr. Lit., 1952.
- (7) TERLEZKI, J. P., Žurn. eksper. teor. Fiz. **16**, 403, 1946; **19**, 1059, 1949; Nachrichtenblatt d. Mosk. Staatl.-Univ. **1**, 75, 1948.
- (8) RIDDIFORD, L., und BUTLER, S. T., Phil. Mag. **43**, 447, 1952.
- (9) TERLEZKI, J. P., Uspechi Fiz. Nauk **44**, 46, 1951.
- (10) RICHTMEYER, R. D., und TELLER, E., Phys. Rev. **75**, 1729, 1949.
- (11) ALFVÉN, H., Phys. Rev. **75**, 1732, 1949; **77**, 375, 1950.
- (12) KIEPENHEUER, K. O., Phys. Rev. **78**, 809, 1953.
- (13) McMILLAN, E., Phys. Rev. **79**, 498, 1950.
- (14) FERMI, E., Phys. Rev. **75**, 1169, 1949.
- (15) GINSBURG, W. L., Uspechi Fiz. Nauk **32**, 26, 1947; **34**, 13, 1948; HETMANZEW, G. G., Uspechi Fiz. Nauk **44**, 527, 1951; ebenda **50**, 472, 1953; RYLE, M., ebenda, **46**, 508, 1952.
- (16) SCHKLOWSKI, I. S., Astronom. Žurn. **29**, 418, 1952; **30**, 15, 1953.
- (17) ALFVÉN, H., und HERLOFSON, N., Phys. Rev. **78**, 616, 1950; KIEPENHEUER, K. O., Phys. Rev. **79**, 738, 1950.
- (18) GINSBURG, W. L., Doklady Akad. Nauk, **76**, 377, 1951.
- (19) HETMANZEW, G. G., Doklady Akad. Nauk, **83**, 557, 1952 und Artikel in Sammelband zum Gedenken A. A. ANDRONOWS, Verl. d. Ak. d. W. d. UdSSR, 1953.
- (20) GINSBURG, W. L., und FRADKIN, M. I., Doklady Akad. Nauk **92**, 3, 1953.
- (21) SCHOTT, G., Elektromagnetic radiation, Kap. VII, Cambridge, 1912.
- (22) ARZIMOWITSCH, L. A., und POMERANTSCHUK, I. J., Žurn. eksper. teor. Fiz. **16**, 379, 1946.
- (23) SCHIFF, L., Rev. Sci. Instr. **17**, 6, 1946.
- (24) GINSBURG, W. L., Izvestija Akad. Nauk, Ser. Fiz. **11**, 165, 1947.
- (25) WLADIMIRSKI, W. W., Žurn. eksper. teor. Fiz. **18**, 393, 1948.
- (26) IWANENKO, D., und SSOKOLOW, A., Doklady Akad. Nauk **59**, 1551, 1948.
- (27) LANDAU, L., und LIFSCHIZ, J., Feldtheorie § 73, Gostechisdat 1948.
- (28) SCHWINGER, J., Phys. Rev. **75**, 1912, 1949.
- (28a) SSOKOLOW, A. A., Doklady Akad. Nauk **67**, 1013, 1949; PARZEN, G., Phys. Rev. **84**, 235, 1951.
- (28b) FRANK, I. M., Izvestija Akad. Nauk, Ser. Fiz. **6**, 3, 1942; GINSBURG, W. L., und FRANK, I. M., Doklady Akad. Nauk **56**, 583, 1947.
- (29) Probleme der kosmischen Aerodynamik, Verl. für fremdsprachige Lit., 1953.
- (30) PIKELNER, S. B., Doklady Akad. Nauk **88**, 229, 1953. Nachr. des astrophys. Observ. auf der Krim **10**, 74, 1953.

- (31) COCCONI, G., *Phys. Rev.* **83**, 1193, 1951.
- (32) KORTSCHAK, A. A., und TERLEZKI, J. P., *Žurn. eksper. teor. Fiz.* **22**, 507, 1952.
- (33) SCHKLOWSKI, I. S., *Doklady Akad. Nauk* **91**, 475, 1953.
- (34) GINSBURG, W. L., *Doklady Akad. Nauk* **92**, Nr. 6, 1953.
- (35) GORDON, I. M., *Doklady Akad. Nauk, Ukr. SSR*, **3**, 170, 1953.
- (36) SCHKLOWSKI, I. S., *Doklady Akad. Nauk* **90**, 983, 1953.
- (37) BOHM, D., und GROSS, E. P., *Phys. Rev.* **74**, 624, 1948.
- (38) FEENBERG, E., and PRIMAKOFF, H., *Phys. Rev.* **73**, 449, 1948.
- (39) DONAHUE, T. M., *Phys. Rev.* **84**, 972, 1951.
- (40) GINSBURG, W. L., *Doklady Akad. Nauk* **92**, Nr. 4, 1953.
- (41) GOLDANSKI, W. I., LJUBIMOW, A. L., und METWEDJEW, B. W., *Uspechi Fiz. Nauk* **49**, 3, 1953.
- (42) TERLEZKI, J. P., und LOGUNOW, A. A., *Žurn. eksper. teor. Fiz.* **21**, 576, 1951.
- (43) TERLEZKI, J. P., und LOGUNOW, A. A., *Žurn. eksper. teor. Fiz.* **23**, 682, 1952.
- (44) FAN, C. Y., *Phys. Rev.* **82**, 209, 1951.
- (45) LANDAU, L., und PJATIGORSKI, L., *Mechanik* § 11, 1940.
- (46) SAZEPIN, G. T., *Doklady Akad. Nauk* **80**, 577, 1951.
- (47) UNSÖLD, A., *Phys. Rev.* **82**, 857, 1951.
- (48) GURJEWITSCH, L. E., *Probleme der Kosmogonie*, Band II, 1953.
- (49) HETMANZEW, G. G., und GINSBURG, W. L., *Doklady Akad. Nauk* **87**, 187, 1952.
- (50) BELENKI, F. F., *Lawinenprozesse in der kosmischen Strahlung*, Gostechisdat, 1948.
- (51) SARABHAI, V., und KANE, R. P., *Phys. Rev.* **90**, 204, 1953.
- (52) KANE, E. O., SHANLEY, T. J., und WHEELER, J. A., *Rev. Mod. Phys.* **21**, 51, 1949f.
- (53) TER HAAR, D., *Rev. Mod. Phys.* **22**, 119, 1950.
- (54) HUTCHINSON, G. W., *Phil. Mag.* **43**, 847, 1952.
- (55) VAN ALLEN, J. A., *Nuovo Cimento* **10**, 630, 1953.

# Fortschritte der Quantentheorie des Ferromagnetismus

Von G. HEBER

## Inhaltsübersicht:

	Seite
1. Einführung . . . . .	707
2. Das Problem der orthogonalen und der nichtorthogonalen l-Elektronen-Funktionen . . . . .	708
3. Indirekte Wechselwirkung nach ZENER . . . . .	710
4. Die Vorstellungen GANZHORNs und BADERS . . . . .	713
5. Dünne ferromagnetische Filme . . . . .	714
6. Spinwellentheorie für höhere Temperaturen . . . . .	715
7. STONERS Kollektivmodell . . . . .	716
8. Die Blochwand . . . . .	718
9. Mathematische Idealisierungen . . . . .	719
10. Schlußbemerkungen . . . . .	720

## § 1. Einführung

Die Theorie des Ferromagnetismus zerfällt bekanntlich fast zwanglos in zwei Teile: Der eine Teil enthält unsere theoretischen Vorstellungen über das makroskopische Verhalten der Ferromagnetika und kann, wenn auch nicht ganz treffend, als Theorie der Hystereseschleife gekennzeichnet werden. In diesem Teile wird u. a. ohne weitere Erklärung vorausgesetzt, daß unterhalb des CURIE-Punktes eine spontane Magnetisierung (innerhalb der WEISSschen Bezirke natürlich) existiert, für welche es gewisse kristallographische Vorzugslagen gibt, und daß es Energie kostet, die Richtung der spontanen Magnetisierung an einer Stelle gegenüber der Umgebung zu verdrehen. — Mit dem Verständnis eben dieser und verwandter empirischer Tatsachen auf Grund allgemeinerer Gesetzmäßigkeiten aber befaßt sich der andere Teil der Theorie des Ferromagnetismus.

Wie bekannt, ist das angedeutete empirische Material des zweiten Teiles nicht innerhalb der klassischen Physik zu verstehen, sondern man muß notwendig zu den Gesetzen der Quantentheorie greifen. Wir nennen diesen zweiten Teil deshalb Quantentheorie des Ferromagnetismus, nur mit ihr wollen wir uns hier befassen.

1949 begann VAN VLECK einen Bericht über eben dieses Gebiet<sup>1)</sup> mit der Feststellung, daß in den letzten zehn Jahren leider kaum eine wesentliche einschlägige Arbeit erschienen sei. Um so erfreulicher ist es heute, daß in

<sup>1)</sup> Vergleiche auch den älteren Bericht: VAN VLECK (1945).

den letzten fünf Jahren einige recht wichtige Überlegungen publiziert worden sind.

Am bemerkenswertesten scheint dem Verfasser die von SLATER neuerdings wieder aufgenommene Diskussion über die Rolle der Nichtorthogonalität der Einelektronenfunktionen in gewissen Zweigen der Theorie des Ferromagnetismus zu sein. SLATER ist der Meinung, daß alle Aussagen der Theorie, welche unter (teilweiser oder vollständiger) Vernachlässigung dieser Nichtorthogonalität gewonnen werden, nur qualitative, keine quantitative Gültigkeit besitzen. Wir gehen auf die genaueren Argumente im nächsten Paragraphen ein; hier sei nur darauf hingewiesen, daß ein großer Teil der in diesem Berichte zu besprechenden Arbeiten dem von SLATER angezweifelte Zweige der Theorie angehört. Wir haben sie trotz dieser Bedenken hier aufgenommen, da sie zumindest halbempirisch den Nachweis erbringen, daß die in Rede stehende Methode nicht völlig falsch sein kann: Zu viele Erfahrungstatsachen kann man mit ihrer Hilfe zwanglos verstehen.

## § 2. Das Problem der orthogonalen und der nichtorthogonalen 1-Elektronenfunktionen

Seit ihrem Bestehen ist die Quantentheorie des Ferromagnetismus in zwei verschiedene Zweige gespalten, welche auf verschiedenen Wegen zum gleichen Ziele streben. Beiden Zweigen ist gemeinsam, daß sie als Ursachen des Ferromagnetismus in der Fe-Gruppe die Austauschwechselwirkung zwischen den  $3d$ -Elektronen ansehen. Sie unterscheiden sich dadurch, daß sie von verschiedenen Annahmen über die Gestalt der Eigenfunktionen dieser Elektronen in nullter Näherung (etwa HARTREE-Funktionen) ausgehen: In dem einen Zweig wird von an den einzelnen Atomen lokalisierten Elektronen ausgegangen, im anderen von über den ganzen Kristall erstreckten Energiebandfunktionen des BLOCHSchen Typs. Offensichtlich haben wir es bei der ersteren Methode mit einer Verallgemeinerung des HEITLER-LONDONSchen Verfahrens auf Festkörper zu tun, weshalb wir diese künftig mit dem Namen dieser beiden Forscher belegen wollen. Die zweite Methode, welche als Ausdehnung des HUND-MULLIKEN-Verfahrens auf den Kristall aufgefaßt werden kann, soll künftig kurz Bändermethode genannt werden.

Der HEITLER-LONDONSche Zweig der Theorie des Ferromagnetismus ist nun mit einer grundsätzlichen Schwierigkeit behaftet, welche exakte mathematische Aussagen unmöglich macht: Die in nullter Näherung eingeführten 1-Elektronen-Funktionen sind nichtorthogonal zueinander. Dies führt dazu, daß man die Matrixelemente der Gesamtenergie bezüglich der üblichen SLATER-Determinanten nicht exakt angeben kann, ja sogar die Matrixelemente von 1 können praktisch nicht berechnet werden. SLATER (1953a), welcher diese Frage genauer untersucht, zeigt, wie unberechtigt das bisherige Vorgehen der Bearbeiter dieses Zweiges der Theorie ist:

Das Normierungsintegral einer Determinantenfunktion mit nichtorthogonalen 1-Elektronen-Funktionen wurde bisher durchweg durch das aus der identischen Permutation entspringende Glied ersetzt. Bei Ausmultiplikation der beiden Determinanten entstehen aber sehr viele weitere Glieder, her-



rührend von allen möglichen Permutationen der Argumente der 1-Elektronen-Funktionen der einen Determinante. Jedes dieser Glieder ist proportional zu einem gewissen Überlappungsintegral über 1-Elektronen-Funktionen. Diese Integrale werden zwar klein und mit zunehmender Ordnung der Permutation immer kleiner, aber die Zahl der Integrale nimmt bei einer großen Zahl  $N$  von Elektronen wesentlich rascher zu, so daß SLATER (l. c.) ganz grob abschätzen kann:

Setzt man den Beitrag der identischen Permutation zum Normierungsintegral einer Determinante mit  $N$  nichtorthogonalen Elementen gleich 1, so geben die nächsteinfachen Permutationen (Vertauschung zweier Elektronenkoordinaten) einen Beitrag der Größenordnung  $N$ , die übernächste Ordnung trägt die Größenordnung  $N^2$  bei usw. Dabei ist angenommen, daß das Überlappungsintegral zwischen zwei benachbarten (normierten) atomaren 1-Elektronen-Funktionen etwa  $1/10$  ergibt, entsprechendes bezüglich der weiteren auftretenden Integrale.

Das heißt aber, daß die Methode ungeeignet zur praktischen Rechnung ist; zwar wechseln die Vorzeichen in den aufeinanderfolgenden Permutationsordnungen immer einander ab, so daß die Summe der entstehenden Reihe nicht divergent zu sein braucht; auf jeden Fall ist sie aber unbestimmt wie  $\infty - \infty$ .

Ähnliches gilt natürlich für die Matrixelemente der Energie. Es ist also gänzlich unberechtigt, bei der Berechnung der Energiematrix bezüglich Determinanten aus nichtorthogonalen 1-Elektronen-Funktionen nur die COULOMB- und Austauschintegrale zu berücksichtigen.

All diese (rein mathematischen) Schwierigkeiten treten nicht auf, sobald man mit SLATER-Determinanten aus orthogonalen 1-Elektronen-Funktionen rechnet, also mit Bänderfunktionen oder auch mit WANNIER-Funktionen. SLATER hat selbst (bzw. mit Mitarbeitern) gezeigt (1937, 1953a, b), wie man mit solchen Funktionen umzugehen hat. Wesentlich ist, daß man zu vernünftigen Resultaten erst dann kommt, wenn man gewisse Linearkombinationen solcher Determinanten gebildet hat („configurational interaction“).

Folgende Spezialfälle wurden in den zitierten Arbeiten genauer untersucht:

1. Energiedifferenzen zwischen dem Zustande, in welchem  $N$  Elektronen<sup>1)</sup> sämtlich mit gleichem Spin ein Band von  $N$  Translationszuständen besetzen, und denjenigen Zuständen, in welchen eines der obigen  $N$  Elektronen mit anderem Spin irgendeinen Platz desselben Bandes eingenommen hat, sonst aber nichts verändert ist.

2. Energiedifferenzen zwischen den Triplets und den Singulets eines Systems aus zwei Elektronen (oder zwei Löchern); die beiden Elektronen bewegen sich im Feld der Atomrümpfe eines Kristalles aus  $N$  Atomen.

Im ersten Falle konnte SLATER zeigen (1937), daß auch bei Anwendung der Bändermethode Spinwellenzustände auftreten, also das  $T^3$ -Gesetz der spontanen Magnetisierung bei tiefen Temperaturen allgemeine Gültigkeit hat. Ferromagnetismus war mit dem Auftreten genügend schmaler Energiebänder verknüpft.

<sup>1)</sup>  $N$  sei die Zahl der Atome im Kristall.

Im zweiten Falle ergab sich (1953b), daß die Triplettzustände stets höhere Energie als die Singulettzustände besitzen, wenn es sich um einfache Energiebänder handelt (die also genau  $N$  Translationszustände besitzen). Dagegen kann das Triplett unter Umständen tiefer zu liegen kommen, sobald man es mit komplizierteren, einander überlappenden Bändern zu tun hat, in welchen es also mehr als  $N$  Translationszustände gibt. Genauere quantitative Aussagen über die Bedingungen, unter welchen das Triplett energetisch günstiger ist als das Singulett, ließen sich jedoch leider nicht gewinnen.

In Zukunft muß man sich also wohl doch bei einschlägigen Untersuchungen der Bändermethode bedienen, wenn man Wert auf einigermaßen zuverlässige Aussagen legt.

Übrigens weist SLATER (1953a) auch darauf hin, daß Voraussetzung für die Gültigkeit des bekannten DIRACSchen Austauschenergieoperators<sup>1)</sup>

$$H_A = -2 \sum_{k,e} I_{ke} \cdot (\hat{s}_k \hat{s}_e)$$

ebenfalls die Orthogonalität der verwendeten 1-Elektronen-Funktionen ist. Man kann also die HEITLER-LONDON-Methode im Ferromagnetismus nicht auf diesem Operator aufbauen.

CARR versucht in einer neueren Arbeit (1953) nachzuweisen, daß bei etwas abgeänderter Bedeutung der  $I_{ke}$  obiger Operator doch in einer HEITLER-LONDON-Methode Berechtigung habe. Er verzichtet jedoch z. B. auf eine Diskussion der Beiträge von Permutationen höherer Ordnung und kann deshalb nicht völlig überzeugen.

### § 3. Indirekte Wechselwirkung nach ZENER

Bis zum Erscheinen der sogleich zu besprechenden ZENERschen Arbeiten (1951a, b, 1952, 1953) glaubte man sicher zu wissen, daß der Ferromagnetismus seine Ursache in den elektrostatischen (Austausch-)Wechselwirkungen zwischen den  $3d$ -Elektronen der Ferromagnetika habe. In der HEISENBERG-schen Fassung der Theorie bedeutet dies, daß man ein positives  $3d$ - $3d$ -Austauschintegral  $A$  als notwendige Bedingung für Ferromagnetismus ansah.

ZENERs Arbeiten jedoch laufen darauf hinaus, für die Existenz des Ferromagnetismus in der Eisengruppe eine andere, bisher vernachlässigte Wechselwirkung verantwortlich zu machen: Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen  $4s$ - und  $3d$ -Elektronen. Die in der HEISENBERG-schen Theorie wesentlich positive Größe  $A$  darf bei ZENER negativ sein. Die parallele Ausrichtung der  $3d$ -Spins wird bei letzterem auf indirektem Wege, eben über die  $4s$ -Elektronen, besorgt:

Der ferromagnetische Zustand ist durch parallele Ausrichtung der Spins der  $3d$ -Elektronen und eines Teiles der  $4s$ -Leitungselektronen charakterisiert. Dieser Zustand wird energetisch bevorzugt durch die Austauschwechsel-

<sup>1)</sup>  $\hat{s}_k$  = Spinvektoroperator des Elektrons  $k$ ,  $I_{ke}$  = Austauschintegral zwischen den Elektronen  $k$  und  $e$ .

kungen  $4s-3d$  (HUNDSche Regel über möglichst parallele Ausrichtung der Spins innerhalb eines Atoms!); gleichzeitig aber wird dieser Zustand energetisch benachteiligt durch die FERMI-Energie der  $4s$ -Elektronen (diese Elektronen sitzen in einem sehr breiten Bande!) und durch ein etwaiges relatives  $3d-3d$ -Austauschintegral.

Die Stabilität dieses eben beschriebenen ferromagnetischen Zustandes ist natürlich ausschlaggebend, ob die bevorzugenden oder die benachteiligenden Energiebeiträge überwiegen. ZENERS Behauptung besteht darin, daß bei Ni und Co tatsächlich obiger Zustand energetisch günstig sein soll. Bei Fe und den Elementen vor Fe (im periodischen System) dagegen nimmt ZENER an, daß die ungünstigen Faktoren dominieren und eine antiferromagnetische Ordnung der  $3d$ -Spins erzeugen.

Die Behauptung bezüglich Ni und Co wird gestützt durch eine Abschätzung der CURIE-Temperaturen dieser Metalle: Die Stärke der  $3d-3d$ -Wechselwirkung wird gleich Null gesetzt; die  $4s-3d$ -Austauschwechselwirkung ist näherungsweise der Multiplettaufspaltung der freien Atome entnommen worden; die Größenordnung der FERMI-Energie der  $4s$ -Elektronen wird unter der Annahme freier Elektronen abgeschätzt. Damit läßt sich der Koeffizient des Molekularfeldes größenordnungsmäßig angeben und somit auch die CURIE-Temperatur. ZENER erhält auf diese Weise die richtige Größenordnung.

Man sieht: in dieser Theorie wesentlich ist zwar die parallele Ausrichtung der  $3d$ -Spins, aber sie entsteht nicht auf direktem Wege durch  $3d-3d$ -Wechselwirkung, sondern indirekt durch Vermittlung der  $4s$ -Spins.

Bei Fe sollen nach ZENER (1952), wie oben erwähnt, die Austauschwechselwirkungen zu einer antiparallelen Ausrichtung benachbarter  $3d$ -Spins führen. Das magnetische Verhalten des kubisch-flächenzentrierten  $\gamma$ -Fe ist damit ohne weiteres verständlich. Dagegen erfordert die Existenz des Ferromagnetismus in der kubisch-raumzentrierten  $\alpha$ -Phase eine weitere Annahme: Die Fe-Atomrümpfe im  $\alpha$ -Fe-Gitter sollen nicht gleichartig sein, sondern in zwei Arten zerfallen:  $\text{Fe}^{2-}$ - und  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen. Die Energie für diese Disproportionierung wird eventuell von der inneratomaren Austauschwechselwirkung geliefert, denn durch geeignete Anordnung der Spins der überlappenden bzw. fehlenden Elektronen kann die Zahl der Paare mit parallelen Spins in  $\text{Fe}^{2-}$  und  $\text{Fe}^{2+}$  (gegenüber Fe und Fe) vergrößert werden.

Diese Spinanordnung ist:

$\text{Fe}^{2-}$ : 5(—)- und 4(+)-Spins

$\text{Fe}^{2+}$ : 0(—)- und 5(+)-Spins.

Natürlich muß die auf diese Weise gewonnene Austauschenergie größer als die aufzuwendende elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Fe-Ionen sein. Dies soll nach ZENER zutreffen, wenn die Ionen eine Überstruktur bilden derart, daß die  $\text{Fe}^{2+}$  auf dem einen, die  $\text{Fe}^{2-}$  auf dem anderen einfachen kubischen Gitter sitzen, welche zusammen das kubisch-raumzentrierte  $\alpha$ -Fe-Gitter aufbauen. Weil  $\gamma$ -Fe eine solche Überstruktur wegen seines anderen Gitters nicht zuläßt, soll dort keine Disproportionierung möglich sein. Im  $\alpha$ -Fe aber beträgt jetzt das resultierende magnetische Moment der Spins gerade zwei BOHRsche Magnetonen (2,2 ist der experimentelle Wert). —



Wir haben das paradoxe Resultat, daß bei Richtigkeit der ZENERschen Annahmen der Ferromagnetismus des Eisens in Wirklichkeit ein Ferrimagnetismus<sup>1)</sup> wäre!

Versucht man einen kritischen Vergleich dieser ZENERschen Vorschläge mit unseren früheren Vorstellungen über die Struktur des ferromagnetischen Zustandes (welche wir mit dem Namen HEISENBERGS verbinden wollen), so muß man wohl in erster Linie die Leistungen der beiden Möglichkeiten gegeneinander abwägen.

Positiv für ZENER ist sicher die ungefähr zutreffende, wenn auch sehr grobe Abschätzung der CURIE-Temperaturen von Ni und Co zu bewerten. Eine solche Überlegung war in der HEISENBERGSchen Theorie bisher nicht möglich. Sie würde dort im einfachsten Falle (HEITLER-LONDON-Methode) eine Berechnung des Austauschintegrals  $A$  voraussetzen, welche wiederum nur mit genauer Kenntnis der Wellenfunktion der  $3d$ -Elektronen im Kristalle möglich ist. Man kennt deshalb mit Sicherheit noch nicht einmal das Vorzeichen der Größe  $A$ : Während KAPLAN (1952) mit einigen Idealisierungen ein positives  $A$  errechnete, ist BADER durchweg auf negative Werte gestoßen<sup>2)</sup>.

Die HEISENBERGSche Theorie in ihrer einfachsten Form hat also hier nur rein mathematischen Schwierigkeiten zu kämpfen, da sie wesentlich deduktiv vorgeht. Die halbempirische ZENERsche Theorie kennt solche Schwierigkeiten nicht. In der verfeinerten HEISENBERGSchen Theorie (Bändermodell) ist die Situation noch ungünstiger, da die CURIE-Temperatur dort von mehreren Größen abhängt, deren Berechnung eine genaue Kenntnis der  $1s$ -Elektronen-Funktionen erfordert.

In einer anderen Hinsicht aber ist die HEISENBERGSche Theorie der ZENERschen überlegen. Es handelt sich hierbei um die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung bei tiefen Temperaturen. Bekanntlich gibt die Spinwellenmethode die richtige  $T^{3/2}$ -Abhängigkeit dieser Größe. Nach HEBER (1952a, 1953) gezeigt, daß sich die Spinwellenmethode auch in der ZENERschen Theorie anwenden läßt. Unter der oben erwähnten Annahme, daß man das  $3d$ - $3d$ -Austauschintegral neben dem  $3d$ - $4s$ -Austauschintegral in Ni und Co vernachlässigen dürfe, folgt aus solchen Überlegungen, daß die Einmündung der spontanen Magnetisierung in die Sättigung nicht einem  $T^{3/2}$ -Gesetz, sondern in einer exponentiellen Form vor sich gehen sollte. Genauer müßte schon bei etwa  $1/10$  der CURIE-Temperatur die absolute Sättigung praktisch erreicht sein. — Die Einführung der Spinwellenmethode in die ZENERsche Theorie führt also zu einer falschen Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung bei tiefen Temperaturen, im Gegensatz zur HEISENBERGSchen Theorie.

Bezüglich der ZENERschen Vorstellungen über  $\gamma$ - und  $\alpha$ -Fe beachte man einige kritische Bemerkungen und Ergänzungen bei HEBER (1952b). Insgesamt kann man sich des Eindruckes nicht erwehren, daß dieser Teil der

<sup>1)</sup> Ferrimagnetismus nennt man bekanntlich die Art des Magnetismus, bei welcher benachbarte atomare Magnete antiparallel gerichtet sind, wegen ihrer verschiedenen Größen aber doch eine resultierende spontane Magnetisierung verursachen.

<sup>2)</sup> Private Mitteilung, noch unveröffentlicht.



ZENERSchen Überlegungen (ZENER 1952) etwas zu gekünstelt und zu spekulativ ist. Zwingende Argumente für oder gegen sie lassen sich aber nicht anführen, da man nichts streng rechnen kann. Dies trifft in etwas schwächerem Maße auch auf die ZENERSchen Ansichten bezüglich Nickel und Kobalt zu. Ein abschließendes Wort über diese Diskussionen kann deshalb wohl noch nicht gesagt werden. Sicher scheint Verfasser nur zu sein, daß die  $4s$ -Elektronen am Zustandekommen der spontanen Magnetisierung mehr oder weniger beteiligt sind, was bisher vernachlässigt wurde. Die Gründe haben, wie Verfasser leider nur aus kurzen Berichten ersehen konnte, auch WONSSOWSKI (1946) und BESCHIDSE (1952) eine teilweise spontane Magnetisierung der  $4s$ -Elektronen in die Theorie des Ferromagnetismus eingeführt.

#### § 4. Die Vorstellungen GANZHORNs und BADERS

In einigen Notizen der Zeitschrift für Naturforschung der letzten beiden Jahre finden sich einige Hinweise darauf, daß GANZHORN (1952a, b) und BADER (1953a, b, c) von einer noch anderen Seite her den Ferromagnetismus in der Fe-Gruppe zu verstehen suchen. Es handelt sich dabei im wesentlichen um folgende Vorstellung:

Als Ausgangspunkt dient das HEITLER-LONDONSche Verfahren zur Behandlung von Molekülen; man denkt im einfachsten Falle etwa an das Wasserstoffmolekül. Von dort weiß man, daß die beiden Elektronen des Moleküls entweder einen bindenden Singulett- oder einen lockernen Triplettzustand besetzen können (von den höheren Zuständen werde im Augenblick abgesehen). Jetzt denken wir uns sehr viele  $H_2$ -Moleküle in geeigneter Weise ineinander- und ineinandergebaut, so daß wir einen Atomkristall, etwa ein kubisch-flächenzentriertes oder kubisch-raumzentriertes Gitter, erhalten. Die Wasserstoffmoleküle bilden dann sicher auch eine gewisse kristalline Struktur, so daß aus den Singulett- und Triplettzuständen entsprechende Bänder entstehen. Natürlich sind dies jetzt Energiebänder bezüglich 2-Elektronenenergien; Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Molekülen werden nur summarisch berücksichtigt.

Man erhält also auf diese Weise ein Energiebändermodell, in welchem schon ein Teil der für den Ferromagnetismus wichtigen Wechselwirkungen berücksichtigt ist. Daß man auf diese Weise immer nur die Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen genauer beachten kann, ist der schwache Punkt dieser Vorstellungen. Aber soweit Verfasser Einblick in die beiden obengenannten Dissertationen nehmen konnte, wird eine strenge Begründung des eben angedeuteten Energiebänderschemas gar nicht versucht. Vielmehr wird es [vor allem in BADERS Dissertation<sup>1)</sup>] als plausibel gemachte Annahme an die Spitze weiterer Deduktionen gestellt. Dabei ist es überraschend, wie viele verschiedene Tatsachen des Ferromagnetismus vor allem der Legierungen aus diesem Energieschema abgeleitet werden können.

---

<sup>1)</sup> Verfasser ist Herrn BADER sehr dankbar dafür, daß er in diese seinerzeit noch nicht veröffentlichte Abhandlung Einblick nehmen durfte.

Ferromagnetismus kann natürlich immer dann auftreten, wenn bei der sukzessiven Besetzung der Niveaus mit Elektronenpaaren die Singulettzustände vollständig besetzt sind und auch Triplettzustände herangezogen werden müssen.

Die vielen zu deutenden empirischen Einzelheiten hängen dann vor allem mit Feinheiten des Energieschemas zusammen.

Die eben angedeuteten Ansätze erscheinen Verfasser vor allem deshalb hoffnungsvoll, weil ein Teil der für den Ferromagnetismus wichtigen Austauschwechselwirkungen schon in nullter Näherung berücksichtigt ist. Von einer strengen Durchführung der Theorie sind wir aber noch weit entfernt und es ist nicht gewiß, ob eine solche überhaupt möglich ist.

### § 5. Dünne ferromagnetische Filme

Es scheint, daß die Fachleute sich noch immer nicht ganz einig sind über die Antwort auf die (allerdings ziemlich akademische) Frage: Kann ein (zweidimensionales) Flächengitter im Prinzip ferromagnetisch werden oder nicht? Die Antwort hängt vielleicht davon ab, welche Ursache man für den Ferromagnetismus annimmt. So konnte HEBER (1953) zeigen, daß in der ZENERschen Theorie (vgl. § 3) Flächengitter ohne weiteres ferromagnetisch sein können. Für die HEISENBERGsche Theorie ist die Antwort nicht so sicher zu geben, sie ist umstritten.

Am überzeugendsten erscheint Verfasser die Lösung des Problems, welche von KLEIN und SMITH (1951) bei einer Ausdehnung der Spinwellentheorie (für reinen  $3d$ - $3d$ -Austausch) auf dünne Filme erhalten wurde.

Zwei wesentliche Punkte wurden von KLEIN und SMITH berücksichtigt:

1. In der Richtung senkrecht zur Filmebene bilden die erlaubten Wellenzahlen kein Kontinuum mehr; bei Berechnung der Zustandssumme oder der spontanen Magnetisierung darf deshalb über diese Komponente der Wellenzahl nicht mehr integriert werden. Die auftretenden Summen wurden numerisch für verschiedene Filmdicken berechnet.
2. Die Zahl der Spinwellen kann nicht beliebig groß sein; früher hatte man diese Idealisierung aber stets eingeführt. Die Rechnung läßt sich mit einer beschränkter maximaler Anzahl von Spinwellen nicht einfach durchführen, doch fanden die Autoren eine geeignete Näherung, nämlich das Unterdrücken des Zustandes der Spinwellenzahl Null. — Man beachte in diesem Zusammenhange auch das in § 8 erwähnte Wegfallen der Spinwellen großer Wellenlängen (also kleiner Wellenzahl) bei Vorhandensein von Blochwänden!

Es ergaben sich die folgenden Resultate:

- a) Der CURIE-Punkt nimmt (bei gleichem Austauschintegrale) mit fallender Schichtdicke zunächst schwach, unterhalb 20 Atomlagen aber sehr rasch ab. Der CURIE-Punkt des reinen Flächengitters ist bei gleichem Austauschintegrale sehr viel kleiner als der des dreidimensionalen Kristalles, aber doch endlich und nicht Null, wie sich bei Zulassung unendlich vieler Spinwellen ergeben würde.

b) Die Abhängigkeit der spontanen Magnetisierung von der Temperatur bei tiefen Temperaturen zeigt einen Übergang vom  $T^{3/2}$ -Gesetz (streng für den dreidimensionalen Kristall gültig) zu einem  $T^1$ -Gesetz (streng für den zweidimensionalen Kristall gültig).

Experimentell sind Messungen an Filmen bis zu etwa 10 Atomlagen Dicke hinab durchgeführt worden (vergleiche etwa A. DRIGO, 1951). Es zeigte sich, daß tatsächlich die vorausgesagte Abnahme der CURIE-Punkte mit der Schichtdicke beobachtet wurde. Die unter b) erwähnte Veränderung des Tieftemperaturverhaltens der spontanen Magnetisierung ließ sich noch nicht quantitativ nachprüfen, weil die Zimmertemperatur nicht wesentlich unterschritten wurde. Aber eine Veränderung der Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung in der vorausgesagten Richtung wurde auch bei hohen Temperaturen gefunden.

Bei Fortführung solcher experimenteller Untersuchungen könnte man vielleicht auch einmal zur theoretisch recht bedeutsamen Frage des Ferromagnetismus der monoatomaren Schicht (natürlich indirekt) einen empirischen Beitrag erhalten.

### § 6. Spinwellentheorie für höhere Temperaturen

Es ist in vielerlei Hinsicht unbefriedigend, daß die am wenigsten phänomenologische Züge aufweisende Theorie des Ferromagnetismus, die Spinwellentheorie, nur für genügend tiefe Temperaturen eine gute Näherung an die Wirklichkeit darstellt. Deshalb ist es von um so größerem Interesse, diese Theorie durch geeignete Überlegungen auf höhere Temperaturen auszuweiten, wie dies HEBER (1954) versucht hat. Die wesentlichen Punkte dieser Untersuchung sind die folgenden:

Geht man wie HOLSTEIN und PRIMAKOFF (1940) vom DIRACschen Austauschenergieoperator des gesamten Kristalles  $H_A$  aus:

$$H_A = -2 \sum_{e, m} I_{em} \hat{s}_e \cdot \hat{s}_m$$

( $I_{em}$  = Austauschintegrale,  $\hat{s}_e$ ,  $\hat{s}_m$  Spinvektorooperatoren der Atome  $e$  bzw.  $m$ ) und ersetzt die  $\hat{s}_e$  durch Operatoren  $a_e$ ,  $a_e^*$ , welche einfacheren Vertauschungsregeln (nämlich  $a_e a_m^* - a_m^* a_e = \delta_{em}$ ) genügen, so treten in  $H_A$  gewisse unangenehme Wurzeln dieser Operatoren von der Form:

$$f_e = \left(1 - \frac{a_e^* a_e}{2\sigma}\right)^{1/2}$$

auf ( $\sigma$  = Maximalwert der  $z$ -Komponente  $\hat{s}_{ez}$ ).

Man kann  $H_A$  vereinfachen, indem man für alle  $e$   $f_e = 1$  setzt.  $H_A$  läßt sich dann leicht diagonalisieren; es ergeben sich die Energieniveaus der bekannten Spinwellentheorie. Der Gültigkeitsbereich der Näherung  $f_e = 1$  wird klar, wenn man beachtet, daß  $a_e^* a_e = \sigma - \hat{s}_{ez}$  ist.  $f_e = 1$  bedeutet nämlich



$a_e^* a_e \Phi = 0$  ( $\Phi$  = SCHRÖDINGER-Funktion des Problems), d. h.  $\hat{s}_{ez} \Phi = \sigma \Phi$ .  $f_e = 1$  ist also eine gute Näherung in dem Bereich, in welchem  $\hat{s}_{ez}$  (für alle  $e$ !) etwa den Maximalwert  $\sigma$  besitzt, also in der Umgebung der absoluten ferromagnetischen Sättigung am Nullpunkt der absoluten Temperatur.

Es läßt sich aber zeigen, daß dann, wenn man die  $f_e$  nicht als Operatoren, sondern als beliebige Parameter auffaßt, die Diagonalisierung von  $H_A$  ebenfalls möglich ist. Man erhält ebenfalls ein Band von Spinwellenzuständen; die Gesamtzahl der Zustände ist die gleiche wie vorher, aber die Lage der Niveaus hängt jetzt vermittels des Mittelwertes der  $f_e^2$  über alle  $e$  von der Magnetisierung des Kristalles und damit von der Temperatur ab.

Diese Temperaturabhängigkeit der Spinwellen-Energieniveaus scheint zunächst einen gewissen phänomenologischen Zug in die Theorie zu tragen. Es ist jedoch möglich, die Größe  $\overline{f_e^2}$  als Parameter stehen zu lassen und die spontane Magnetisierung  $M$  mittels der üblichen Statistik als Funktion der Temperatur  $T$  zu bestimmen. In dieser Beziehung ist dann obiger Parameter  $\overline{f_e^2}$  enthalten und damit nochmals  $M(T)$ . Man hat auf diese Weise eine implizite Gleichung für  $M(T)$  erhalten, welche im allgemeinen numerisch gelöst werden muß. Das Ergebnis ist recht ermutigend: Die erhaltene Kurve für  $M(T)$  ist dem empirischen Gesetze im Bereich hoher Temperaturen wesentlich ähnlicher als das  $T^{1/2}$ -Gesetz; das Tieftemperaturverhalten aber (bis etwa ein Drittel der CURIE-Temperatur) bleibt praktisch ungeändert bei dieser Modifikation der Theorie (genauer ist die Abweichung in diesem Intervall kleiner als 1%).

In der gleichen Arbeit wurde noch eine andere Verbesserung der Spinwellentheorie versucht. Und zwar prüfte HEBER die Folgen der Vernachlässigung der endlichen Breite des Spinwellenbandes (es wird gewöhnlich als unendlich breit angesehen). Die Untersuchung ergab, daß diese Idealisierung keine wesentlichen Fehler verursacht.

Es sei noch erwähnt, daß HEBER in dieser Arbeit der Einfachheit halber nur das einfach-kubische Gitter diskutiert hat<sup>1)</sup>.

### § 7. STONERS Kollektivmodell

Über Fortschritte in STONERS Theorie des Ferromagnetismus (Kollektivmodell) ist erst kürzlich zusammenfassend berichtet worden (WOHLFAHRT 1953), so daß wir uns hier sehr kurz fassen können.

Es sei zunächst an die drei wesentlichen Annahmen der ursprünglichen STONERSchen Theorie erinnert:

- a) In der Fe-Reihe sollen die Träger des Ferromagnetismus die Löcher des 3d-Bandes sein. Die Termichte in der Umgebung der Fermigrenze dieser Zustände möge quadratisch von der Energie abhängen.

<sup>1)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Leider erst nach Abschluß dieses Berichtes erhielt Verfasser Kenntnis von einem ähnlichen Versuch, den M. R. SCHAFFROTH in Proc. Phys. Soc. A 67, 33, 1953 publiziert hat.

b) Die gesamte Austauschenergie  $E_A$  des Kristalles soll quadratisch mit der spontanen Magnetisierung  $M$  zusammenhängen:  $E_A \sim M^2$ .

c) Die ferromagnetischen Teilchen (Löcher) gehorchen der Fermistatistik.

Nach Anpassung der in a) und b) eingeführten Parameter war die Theorie in der Lage, die verschiedensten (magnetischen, thermischen und magnetokalorischen) Eigenschaften einer großen Zahl von ferromagnetischen Metallen und Legierungen zu koordinieren. Im einzelnen gab es bei gewissen Stoffen bestimmte Diskrepanzen, aber im ganzen erwiesen sich die Aussagen der Theorie als recht brauchbar.

In den letzten Jahren hat man sich vor allem darum bemüht, die obigen Annahmen deduktiv zu begründen bzw. sie durch bessere, begründbare zu ersetzen. So führte WOHLFARTH (siehe 1953) eine Potenzreihe nach  $M^2$  als Abhängigkeit der gesamten Austauschenergie von der spontanen Magnetisierung  $M$  ein. HUNT (1952) erzielte tatsächlich eine bessere Darstellung der interessierenden Größen für Nickel und einige Legierungen, indem er Annahme b) durch ein in der Magnetisierung biquadratisches Glied ergänzte. Ferner versuchte WOHLFAHRT eine andere Annahme über die Termdichte im  $3d$ -Band in der Umgebung der Fermigrenze zu benutzen als STONER [vgl. Annahme a), WOHLFAHRT 1953].

Von Interesse dürfte in diesem Zusammenhang noch eine Untersuchung von LIDIARD (1952) sein, in welcher das Problem der Spinentartung behandelt wird. Bekanntlich läßt sich die Austauschenergie  $E_A$  eines Mehr-Elektronensystemes nur dann als Summe aller Austauschintegrale zwischen Elektronen mit parallelem Spin schreiben, wenn die Gesamteigenfunktion des Systems eine einzige SLATER-Determinante ist. Sind aber einige 1-Elektronen-Eigenfunktionen in dieser Determinante nur einfach besetzt, so ist die Zuordnung der Spins zu diesen Funktionen nicht willkürfrei durchführbar; man müßte bei einer strengen Lösung des Problems mehrere solcher (in nullter Näherung miteinander entarteter) Determinantenfunktionen linear kombinieren. Diese als Spinentartung bezeichnete Tatsache wird oft außer acht gelassen. LIDIARD fragt danach, wann diese Vernachlässigung erlaubt ist, wann nicht. Er gelangt zu folgendem Resultat:

Das allgemeinste Elektronensystem, welches bei Berücksichtigung der Spinentartung die gleiche freie Energie, Magnetisierung usw. besitzt wie bei deren Vernachlässigung, ist ein solches, in dem die 1-Elektronen-Funktionen sich in zwei Gruppen  $A$  und  $B$  einteilen lassen. Diese Gruppen sind dadurch charakterisiert, daß das Austauschintegral zwischen zwei Elektronen des Systemes nur davon abhängt, welcher Gruppe diese beiden Elektronen angehören. Es gibt also nur drei verschiedene Austauschintegrale:  $I_{AA}$ ,  $I_{BB}$ ,  $I_{AB}$  in unmittelbar verständlicher Bezeichnungsweise. Man kann diese beiden Gruppen etwa mit den beiden für die Fe-Reihe wesentlichen Bändern  $4s$ - und  $3d$  identifizieren. Die erhaltenen Gleichungen für freie Energie und Magnetisierung sind dann sinngemäße Verallgemeinerungen der STONERschen Grundgleichungen auf diesen Zweibänderfall, enthalten aber natürlich auch STONERS Einbänder-Kollektivmodell als Spezialfall<sup>1)</sup>.

1) Allerdings ohne die in a) (siehe oben) enthaltene Spezifizierung der  $3d$ -Termdichte an der Fermigrenze.

### § 8. Die Blochwand

Für die makroskopische Theorie des Ferromagnetismus (z. B. die Theorie der Koerzitivkraft) von großer Bedeutung ist die Kenntnis der Eigenschaften der Blochwände, jener Übergangsbereiche zwischen verschiedenen magnetisierten WEISSschen Bezirken.

Dabei interessieren besonders die Abhängigkeit der Dicke und der Energie (pro Flächeneinheit etwa) der Wand von den grundlegenden Materialeigenschaften, insbesondere der Austausch- und Kristallenergie.

Seit 1932 existiert eine mikrophysikalische Theorie der BLOCH-Wand. Sie macht wesentlich Gebrauch von der HEITLER-LONDON-Methode und ist deshalb mit allen Zweifeln belastet, welche im § 2 dieses Berichtes besprochen wurde. Obwohl ihre Resultate durchaus als vernünftig angesehen werden können, ist es deshalb wünschenswert, eine Bändertheorie der Blochwand zu entwickeln. Dies hat HERRING (1952a, b) kürzlich getan.

In einer ersten Veröffentlichung (HERRING 1952a) werden die ferromagnetischen Elektronen in folgende Zustände gesetzt: Die üblichen Energiebänder-Eigenfunktionen werden mit einer Spinfunktion multipliziert, welche mittels einer bestimmten Ortsabhängigkeit die Drehung der Spins mit dem Fortschreiten der Elektronen im Ortsraume zum Ausdruck bringt. Mit diesen 1-Elektronen-Funktionen wird dann die Gesamtenergie des Systemes (inklusive COULOMB- und Austauschintegralen) berechnet. Zur Auswertung der erhaltenen Ausdrücke wird die Näherung völlig freier Elektronen eingeführt; man erhält so eine um etwa den Faktor 3—4 zu große Blochwandenergie.

Eine zweite Veröffentlichung (HERRING 1952b) ist einer störungstheoretischen Behandlung des Problems gewidmet. In nullter Näherung hat man wieder die üblichen Energiebänderzustände, wobei aber die magnetische Vorzugsrichtung überall im Kristall die gleiche sein soll. In erster Näherung wird die Vorzugsrichtung durch ein örtlich veränderliches (schwaches) Magnetfeld so eingerichtet, wie man sie innerhalb der Blochwand erwarten möchte (Drehung dieser Vorzugsrichtung um einen Winkel  $\varphi$  pro Längeneinheit in Normalenrichtung zur Wand). Die zugehörige Störungsenergie ist berechnet und liefert wieder die richtige Größenordnung der Blochwandenergie.

Schließlich sei noch eine interessante Arbeit von OGUCHI (1952) erwähnt, in welcher Energie und Dicke einer Blochwand mittels der Spinwellenmethode berechnet werden. Hierbei wird genau das Resultat der HEITLER-LONDON-Methode erhalten. Besonders bemerkenswert scheint Verfasser ein Nebenergebnis dieser Untersuchung zu sein, daß nämlich bei Vorhandensein einer Blochwand die Spinwellen mit den größten Wellenlängen nicht auftreten können. Damit wären offensichtlich die in § 5 dieses Berichtes diskutierten Divergenzschwierigkeiten bei zweidimensionalen Flächengittern automatisch behoben. Man vergleiche hierzu insbesondere KLEIN und SMITH (1951) und HEBER (1953, S. 60).



### § 9. Mathematische Idealisierungen

Bekanntlich stößt man sowohl bei Benutzung der HEITLER-LONDONSchen als auch der Bändermethode in der Quantentheorie des Ferromagnetismus auf beträchtliche mathematische Schwierigkeiten, welche bisher immer nur in gewissen Sonderfällen überwunden werden konnten. Deshalb ist es durchaus von Interesse, idealisierte Modelle zu konstruieren, die eine mathematisch exakte Behandlung ihrer magnetischen Eigenschaften zulassen. Da erst kürzlich ein umfangreicher Bericht über diesen Problemkreis erschienen ist (NEWELL and MONTROLL, 1953), können wir uns hier wieder sehr kurz fassen. Man hat drei derartige Modelle genauer diskutiert:

a) Das ISING-Modell: Der Spin  $\sigma_j$  des  $j$ -ten Atomes darf bei ihm nur  $+1$  und  $-1$  sein. Man trifft diese beiden Zustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit, so daß für die Erwartungswerte gilt:

$$\langle \sigma_j \rangle = 0; \quad \langle \sigma_j^2 \rangle = 1$$

b) GAUSS-Modell:  $\sigma_j$  darf hier beliebige Werte annehmen. Die Wahrscheinlichkeit, den Spin im Intervall  $\sigma_j \cdots \sigma_j + d\sigma_j$  vorzufinden ist gegeben durch

$$(2\pi)^{-\frac{1}{2}} \exp \left\{ -\frac{\sigma_j^2}{2} \right\} d\sigma_j.$$

Wie bei a) gelten deshalb die Beziehungen:

$$\langle \sigma_j \rangle = 0; \quad \langle \sigma_j^2 \rangle = 1$$

c) Das sphärische Modell: In einem System von  $N$  Atomen sind die Spins  $\sigma_j$  lediglich der Bedingung  $\sum_{j=1}^N \sigma_j^2 = N$  unterworfen. Hier gilt deshalb nur:

$$\langle \sigma_j^2 \rangle = 1.$$

Das ISING-Modell läßt sich mathematisch exakt durchführen im Falle der linearen Kette und im Falle aller (zweidimensionalen) Flächengitter. Bei der Behandlung dreidimensionaler ISINGScher Gitter müssen Näherungsmethoden eingeführt werden. Die Berechtigung dieses Modelles ist deshalb in drei Dimensionen fragwürdig, da es ja vor allem eingeführt wurde, um mathematisch exakte Aussagen zu ermöglichen.

Das GAUSSsche Modell<sup>1)</sup> gestattet auch eine exakte Behandlung der dreidimensionalen Gitter, leider aber nicht für beliebige Temperaturen. Deshalb kommt das sphärische Modell unseren Wünschen am nächsten, indem es eine exakte Behandlung der dreidimensionalen Gitter bei beliebigen Temperaturen ermöglicht. Dafür scheint sich dieses Modell aber auch am weitesten von der physikalischen Realität zu entfernen.

<sup>1)</sup> Bezüglich b) und c) beachte man: BERLIN und KAC (1952) sowie LEWIS und WANNIER (1952).

### § 10. Schlußbemerkungen

Verfasser möchte abschließend darauf hinweisen, daß die Stoffauswahl für diesen kurzen Bericht natürlich keine vollständige sein konnte. Es wurde versucht, vor allem diejenigen Arbeiten zu berücksichtigen, welche nach Meinung des Verfassers wesentlich für die Entwicklung der Quantentheorie des Ferromagnetismus im großen gesehen sind. Verfasser hofft, daß die in diesem Auswahlprinzip liegende Subjektivität die sonst angestrebte Objektivität des Berichtes nicht allzu stark beeinträchtigt.

Zusammenfassend kann wohl mit Recht festgestellt werden, daß in den letzten fünf Jahren eine erfreuliche Belebung der Forschungsarbeit auf den verschiedensten Zweigen unseres Spezialgebietes eingesetzt hat. Es dürfte nicht vermessen sein, der Erwartung Ausdruck zu geben, daß bei Anhalten dieser lebhaften Entwicklung in absehbarer Zeit ein wesentlich befriedigenderes Verständnis der Grundphänomene des Ferromagnetismus erreicht werden wird.

Jena, Theoretisch-Physikalisches Institut der Universität.

### Literatur

- BADER, F., Z. Naturforsch. 8a, 334, 1953a.  
 BADER, F., Z. Naturforsch. 8a, 498, 1953b.  
 BADER, F., Dissertation Stuttgart 1953c.  
 BERLIN, T. H., und KAC, M., Phys. Rev. 86, 821, 1952.  
 BESCHIDSE, Zurn. eksper. teor. Fiz. SSSR 23, 55, 1952.  
 CARR, W. J., Phys. Rev. 92, 1, 1953.  
 DRIGO, A., Il Nuovo Cimento 8, 1, 1951.  
 GANZHORN, K., Z. Naturforsch. 7a, 291, 1952a.  
 GANZHORN, K., Dissertation Stuttgart 1952b.  
 HEBER, G., Wissenschaftl. Z. d. Univ. Jena, 1. Jg., Heft 1, S. 79, Heft 3, S. 95, 1952a.  
 HEBER, G., Ann. d. Phys. (6) 11, 155, 1952b.  
 HEBER, G., Ann. d. Phys. (6) 13, 44, 1953.  
 HEBER, G., Z. f. Naturforsch. 9a, 91, 1954.  
 HERRING, C., Phys. Rev. 85, 1003, 1952a.  
 HERRING, C., Phys. Rev. 87, 60, 1952b.  
 HOLSTEIN, T., und PRIMAKOFF, P., Phys. Rev. 58, 1098, 1940.  
 HUNT, Proc. Roy. Soc. (A) 216, 103, 1952.  
 KAPLAN, H., Phys. Rev. 85, 1038, 1952.  
 KLEIN, M. J., and SMITH, R. S., Phys. Rev. 81, 378, 1951.  
 LEWIS, und WANNIER, G. H., Phys. Rev. 88, 682, 1952.  
 LIDIARD, A. B., Proc. Phys. Soc. (A) 65, 885, 1952.  
 NEWELL, G. F., und MONTROLL, E. W., Rev. Mod. Phys. 25, 353, 1953.  
 OGUCHI, T., Progr. Theor. Phys. 9, 7, 1952.  
 SLATER, J. C., Phys. Rev. 52, 198, 1937.  
 SLATER, J. C., Rev. Mod. Phys. 25, 199, 1953a.  
 SLATER, J. C., STATZ, H., und KOSTER, G. F., Phys. Rev. 91, 1323, 1953.

- VAN VLECK, J. H., Rev. Mod. Phys. **17**, 27, 1945.  
VAN VLECK, J. H., Physica **15**, 197, 1949.  
WOHLFARTH, E. P., 1953, Rev. Mod. Phys. **25**, 211.  
WONSSOWSKI, S. W., Žurn. eksper. teor. Fiz. SSSR **16**, 981, 1946.  
ZENER, C., Phys. Rev. **81**, 440, 1951a.  
ZENER, C., Phys. Rev. **82**, 299, 1951b.  
ZENER, C., Phys. Rev. **85**, 323, 1952.  
ZENER, C., Rev. Mod. Phys. **25**, 191, 1953.





# Inhalt des I. Bandes

## Heft 1

	Seite
STEINWEDEL, H., Strahlungsdämpfung und Selbstbeschleunigung in der klassischen Theorie des punktförmigen Elektrons . . . . .	7
PAPAPETROU, A., Das Problem der Bewegung in der allgemeinen Relativitätstheorie . . . . .	29
Zuschriften an die Herausgeber:	
RITSCHL, R., und SCHWERDTFEGGER, A., Selektive Reflexion der Rubin-Resonanzfluoreszenzstrahlung . . . . .	44
WENDEL, G., Über einige Eigenschaften der „grünen Fluoreszenz“ von CdS-Einkristallen . . . . .	45

## Heft 2

GINSBURG, W. L., Einige Probleme aus der Theorie der elektrischen Schwankungserscheinungen . . . . .	51
INFELD, L., Über die jüngste Entwicklung der klassischen Elektrodynamik . . .	88

## Heft 3/4

GINSBURG, W. L., Der gegenwärtige Stand der Theorie der Supraleitung . . . .	101
RAYSKI, J., Über die Renormierungstechnik in der Quantenelektrodynamik . .	164
Zuschriften an die Herausgeber:	
BÖER, K. W., und BORCHARDT, W., Ein experimenteller Hinweis zur Existenz einer Wärmebarriere in CdS-Einkristallen . . . . .	184

## Heft 5

LEIBFRIED, G., und BREINIG, W., Schwingungsspektren fester Körper . . . . .	187
KRASSOWSKI, W. I., Untersuchung der Ultrarotstrahlung des Nachthimmels . . .	219

## Heft 6/7

WONSSOWSKI, S. W., Fragen der gegenwärtigen Quantentheorie elektronischer Leiter . . . . .	239
WILKE, K.-TH., Der chemische Zustand des Aktivators im anorganischen Kristallphosphor . . . . .	332
Berichtigung zu: GINSBURG, W. L., Der gegenwärtige Stand der Theorie der Supraleitung . . . . .	364

## Heft 8

PEKAR, S. I., Der Einfluß einer durch Elektronen bewirkten Gitterdeformation auf optische und elektrische Eigenschaften von Kristallen . . . . .	367
KOPPE, H., Allgemeine phänomenologische Theorie der Supraleitung . . . . .	420

**Heft 9/10**

	Seite
HACHENBERG, O., und BRAUER, W., Der gegenwärtige Stand der Theorie der Sekundärelektronenemission . . . . .	439
SAMOLOWITSCH und KORENBLIT, L. L., Gegenwärtiger Stand der Theorie der thermoelektrischen und thermomagnetischen Erscheinungen in Halbleitern . .	487
Zuschriften an die Herausgeber:	
Bemerkungen zu der Arbeit: „Fragen der gegenwärtigen Quantentheorie elektronischer Leiter“ . . . . .	555

**Heft 11**

STUMPF, K., Neue Wege zur Bahnberechnung der Himmelskörper . . . . .	557
WOLKENSTEIN, M. W., und PTIZYN, O. B., Statistische Physik der linearen polymeren Ketten . . . . .	597

**Heft 12**

GINSBURG, W. L., Der Ursprung der kosmischen Strahlung und die Radioastronomie . . . . .	659
HEBER, G., Fortschritte der Quantentheorie des Ferromagnetismus . . . . .	707







